

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-345018

(P2003-345018A)

(43) 公開日 平成15年12月3日 (2003. 12. 3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 212/14		C 0 8 F 212/14	4 J 1 0 0
216/14		216/14	
218/00		218/00	
220/24		220/24	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 55 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-149405 (P2002-149405)

(22) 出願日 平成14年5月23日 (2002. 5. 23)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 佐々木 知也

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 水谷 一良

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 160nm以下、具体的にはF<sub>2</sub>エキシマレーザ光 (157nm) の光源使用時に十分な透過性を示し、且つ高感度、高解像で塗布性に優れたポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 特定構造の少なくとも1種の繰返し単位と、側鎖に少なくとも1つのフッ素原子を有し、且つ酸の作用により分解する基を有する少なくとも1種の繰返し単位とを有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂及び (B) 活性光線又は放射線の作用により酸を発生する化合物含有するポジ型レジスト組成物。

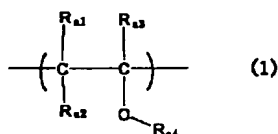
(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)で表される少なくとも1種の繰り返し単位と、側鎖に少なくとも1つのフッ素原子を有し、且つ酸の作用により分解する基を有する少なくとも1種の繰り返し単位とを有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂及び(B) 活性光線又は放射線的作用により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

## 【化1】

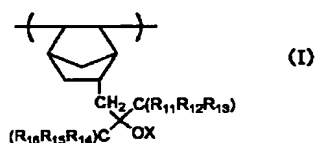


一般式(1)中、

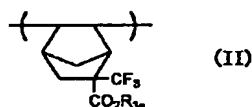
$R_{a1} \sim R_{a3}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $R_{a4}$ は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有して

いてもよいアルキル基を表す。  
【請求項2】 側鎖に少なくとも1つのフッ素原子を有し、且つ酸の作用により分解する基を有する繰り返し単位が、下記一般式(I)～(VI)から選ばれることを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

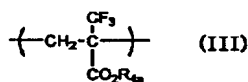
## 【化2】



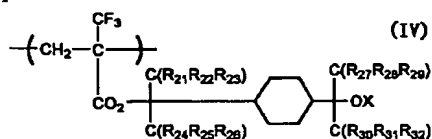
## 【化3】



## 【化4】

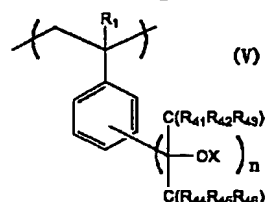


## 【化5】

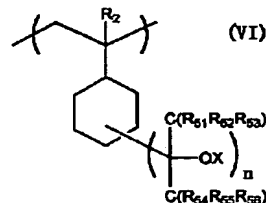


## 【化6】

2



## 【化7】



10

一般式(I)～(VI)中、

Xは、酸の作用により分解する基を表す。 $R_{11}$ 及び $R_{12}$ は、酸の作用により分解する基を表す。 $R_{11} \sim R_{16}$ 、 $R_{21} \sim R_{22}$ 、 $R_{41} \sim R_{46}$ 及び $R_{51} \sim R_{56}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表すが、 $R_{11} \sim R_{16}$ の内の少なくとも1つ、 $R_{21} \sim R_{22}$ の内の少なくとも1つ、 $R_{41} \sim R_{46}$ の内の少なくとも1つ及び $R_{51} \sim R_{56}$ の内の少なくとも1つはフッ素原子である。 $R_1$ 及び $R_2$ は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はトリフルオロメチル基を表す。 $n$ は、1～5の整数を表す。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超LSI、高容量マイクロチップの製造などのマイクロリソグラフィプロセスや、その他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられる感光性樹脂組成物に関するものである。更に詳しくは、160nm以下の真空紫外光を使用して高精細化したパターンを形成し得るポジ型レジスト組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造においては、クオーターミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光源の短波長化が知られている。

40

【0003】例えば64Mビットまでの集積度の半導体素子の製造には、現在まで高圧水銀灯のi線(365nm)が光源として使用されてきた。この光源に対応するポジ型レジストとしては、ノボラック樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物を含む組成物が、数多く開発され、0.3μm程度までの線幅の加工においては十分な成果をおさめてきた。また256Mビット以上集積度の半導体素子の製造には、i線に代わりKrFエキシマレーザー光(248nm)が露光光源として採用

50

を目的として、近年より短波長の光源であるArFエキシマレーザー光(193nm)の使用、更には0.1μm以下のパターンを形成する為にF2エキシマレーザー光(157nm)の使用が検討されている。

【0004】これら光源の短波長化に合わせ、レジスト材料の構成成分及びその化合物構造も大きく変化している。KrFエキシマレーザー光による露光用のレジスト組成物として、248nm領域での吸収の小さいポリ(ヒドロキシスチレン)を基本骨格とし酸分解基で保護した樹脂を主成分として用い、遠紫外光の照射で酸を発生する化合物(光酸発生剤)を組み合わせた組成物、所謂化学増幅型レジストが開発されてきた。

【0005】また、ArFエキシマレーザー光(193nm)露光用のレジスト組成物として、193nmに吸収を持たない脂環式構造をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した酸分解性樹脂を使用した化学増幅型レジストが開発されてきている。

【0006】F<sub>2</sub>エキシマレーザー光(157nm)に対しては、上記脂環式樹脂においても157nm領域の吸収が大きく、目的とする0.1μm以下のパターンを得るには不十分であることが判明し、これに対し、フッ素原子(パーフルオロ構造)を導入した樹脂が157nmに十分な透明性を有することがProc. SPIE, Vol.3678, 13頁(1999)にて報告され、有効なフッ素樹脂の構造がProc. SPIE, Vol.3999, 330頁(2000)、同357頁(2000)、同365頁(2000)、WO-00/17712号等に提案され、フッ素含有樹脂を含有するレジスト組成物の検討がなされてきている。

【0007】しかしながら、これらのレジストは、157nmにおける透明性や、感度、解像力等の諸性能を満足するものではなかった。また、これらのレジストは塗布性が悪いという問題を有していた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、160nm以下、特にF<sub>2</sub>エキシマレーザー光(157nm)の露光光源の使用に好適な感光性樹脂組成物を提供することであり、具体的には157nmの光源使用時に十分な透過性を示し、且つ高感度、高解像で塗布性に優れたポジ型レジスト組成物を提供することである。

【0009】

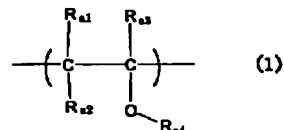
【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が以下の特定の組成物を使用することで達成されることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明は下記構成である。

【0010】(1) (A) 下記一般式(1)で表される少なくとも1種の繰返し単位と、側鎖に少なくとも1つのフッ素原子を有し、且つ酸の作用により分解する基を有する少なくとも1種の繰返し単位とを有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大す

る樹脂及び(B) 活性光線又は放射線的作用により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0011】

【化8】

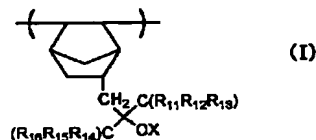


【0012】一般式(1)中、R<sub>a1</sub>~R<sub>a4</sub>は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。R<sub>a4</sub>は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアラルキル基を表す。

【0013】(2) 側鎖に少なくとも1つのフッ素原子を有し、且つ酸の作用により分解する基を有する繰返し単位が、下記一般式(I)~(VI)から選ばれることを特徴とする(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

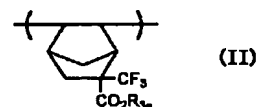
【0014】

【化9】



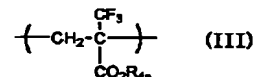
【0015】

【化10】



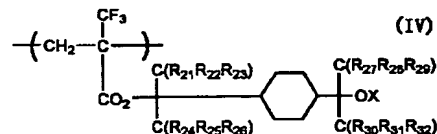
【0016】

【化11】



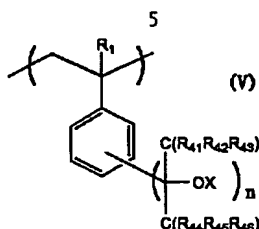
40 【0017】

【化12】



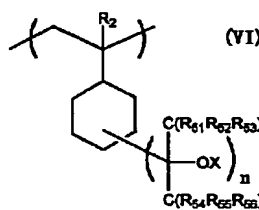
【0018】

【化13】



【0019】

【化14】



【0020】一般式(Ⅰ)～(Ⅵ)中、Xは、酸の作用により分解する基を表す。R<sub>1</sub>、及びR<sub>2</sub>は、酸の作用により分解する基を表す。R<sub>11</sub>～R<sub>16</sub>、R<sub>21</sub>～R<sub>22</sub>、R<sub>41</sub>～R<sub>46</sub>及びR<sub>51</sub>～R<sub>56</sub>は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表すが、R<sub>11</sub>～R<sub>16</sub>の内の少なくとも1つ、R<sub>21</sub>～R<sub>22</sub>の内の少なくとも1つ、R<sub>41</sub>～R<sub>46</sub>の内の少なくとも1つ及びR<sub>51</sub>～R<sub>56</sub>の内の少なくとも1つはフッ素原子である。R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はトリフルオロメチル基を表す。nは、1～5の整数を表す。

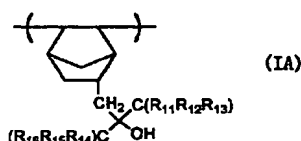
【0021】以下、更に、本発明の好ましい実施の態様を挙げる。

(3) 一般式(1)中のR<sub>4</sub>が、フッ素原子を有することを特徴とする(1)又は(2)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0022】(4) (A)成分の樹脂が、更に、下記一般式(ⅠA)、(ⅠVA)、(ⅠVA)及び(ⅠVA)で表される繰り返し単位の群から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を有することを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

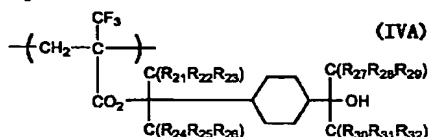
【0023】

【化15】



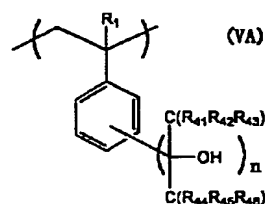
【0024】

【化16】



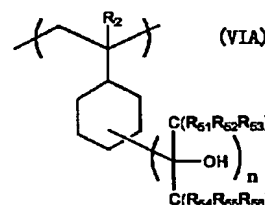
【0025】

【化17】



【0026】

【化18】



10

20

30

40

【0027】一般式(ⅠA)、(ⅠVA)、(ⅠVA)及び(ⅠVA)中、R<sub>11</sub>～R<sub>16</sub>、R<sub>21</sub>～R<sub>22</sub>、R<sub>41</sub>～R<sub>46</sub>及びR<sub>51</sub>～R<sub>56</sub>は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表すが、R<sub>11</sub>～R<sub>16</sub>の内の少なくとも1つ、R<sub>21</sub>～R<sub>22</sub>の内の少なくとも1つ、R<sub>41</sub>～R<sub>46</sub>の内の少なくとも1つ及びR<sub>51</sub>～R<sub>56</sub>の内の少なくとも1つはフッ素原子である。R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はトリフルオロメチル基を表す。nは、1～5の整数を表す。

【0028】(5) 更に、(X)非ポリマー型溶解抑制剤を含有することを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0029】(6) (B)成分として、(B1)活性光線又は放射線的作用により有機スルホン酸を発生する化合物を含有することを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0030】(7) 活性光線又は放射線的作用により有機スルホン酸を発生する化合物として、(B1)活性光線又は放射線的作用により少なくとも1つのフッ素原子を有する有機スルホン酸を発生する化合物と、活性光線又は放射線的作用によりフッ素原子をもたない有機スルホン酸を発生する化合物とをそれぞれ1種以上含有することを特徴とする(6)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0031】(8) (B)成分として、(B1)成分に加えて、更に、(B2)活性光線又は放射線的作用によりカルボン酸を発生する化合物を含有することを特徴とする(6)又は(7)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0032】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

〔1〕樹脂(A)

50 本発明のポジ型レジスト組成物は、前記一般式(1)で

表される少なくとも1種の繰り返し単位と、側鎖に少なくとも1つのフッ素原子を有し、且つ酸の作用により分解する基を有する少なくとも1種の繰り返し単位とを有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂（「樹脂（A）」ともいう）を含有する。

【0033】一般式（1）中、 $R_{11} \sim R_{13}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $R_{14}$ は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアラルキル基を表す。

【0034】 $R_{11} \sim R_{13}$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。 $R_{11} \sim R_{13}$ のアルキル基は、炭素数1～3の直鎖状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等を挙げることができる。 $R_{11} \sim R_{13}$ のアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、フッ素原子等を挙げることができる。

【0035】 $R_{14}$ のアルキル基としては、炭素数1～30個、好ましくは炭素数1～20個、より好ましくは炭素数1～15個の直鎖状、分岐状及び環状アルキル基を挙げることができる。直鎖状及び分岐状アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基等を挙げることができる。環状アルキル基は、単環型でもよく、多環型でもよい。単環型としては、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 $\alpha$ -ビネル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。尚、環状アルキル基は、環を構する炭素原子の一部が酸素原子、

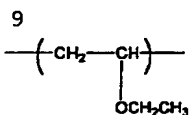
硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたものも含むものとする。 $R_{14}$ のアリール基としては、炭素数6～30個、好ましくは炭素数6～20個、より好ましくは炭素数6～15個のアリール基を挙げることができる。例えば、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9, 10-ジメトキシアントリル基等を挙げることができる。アラルキル基としては、炭素数7～30個、好ましくは炭素数7～20個、より好ましくは炭素数7～15個のアラルキル基を挙げることができる。例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。 $R_{14}$ のアルキル基、アラルキル基は、それぞれ途中に-O-、-S-、-CO<sub>2</sub>-、-CO-を有していてもよい。 $R_{14}$ が有していてもよい置換基としては、例えば、フッ素原子等のハロゲン原子、アルコキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基等を挙げることができる。アルコキシ基のアルキル基としては、上記と同様のアルキル基を挙げることができる。 $R_{14}$ 中で、一般式（1）の酸素原子に結合する炭素は、1級又は2級炭素であることが好ましい。 $R_{14}$ 中にフッ素原子を有することが透明性の観点から好ましい。

【0036】一般式（1）で表される繰り返し単位に相当する単量体は、市販のビニルエーテルを用いることができる。また、一般式（1）で表される繰り返し単位に相当する単量体を合成する場合は、例えば、クロロエチルビニルエーテルと各種アルコールとの縮合反応や、入手容易なビニルエーテルと各種アルコールとを、Hg、Pd等の触媒を用いたエーテル交換反応により合成できる。

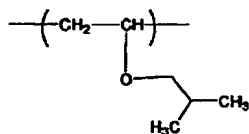
【0037】以下、一般式（1）で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0038】

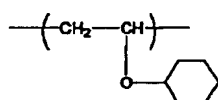
【化19】



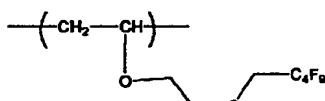
(1-1)



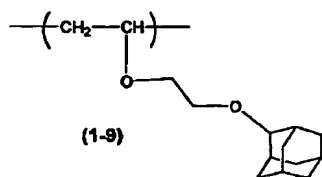
(1-3)



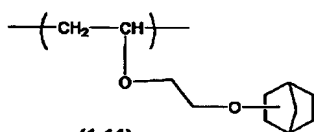
(1-5)



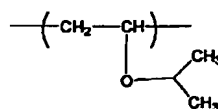
(1-7)



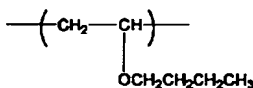
(1-9)



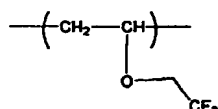
(1-11)



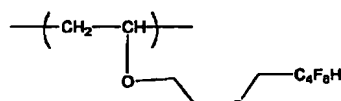
(1-2)



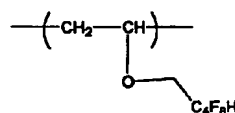
(1-4)



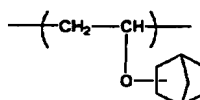
(1-6)



(1-8)



(1-10)



(1-12)

【0039】側鎖に少なくとも1つのフッ素原子を有し、且つ酸の作用により分解する基を有する繰り返し単位としては、例えば、前記一般式(I)～(VI)で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【0040】一般式(I)～(VI)中、Xは、酸の作用により分解する基を表す。R<sub>1,1</sub>及びR<sub>1,2</sub>は、酸の作用により分解する基を表す。R<sub>1,1</sub>～R<sub>1,6</sub>、R<sub>1,1</sub>～R<sub>1,2</sub>、R<sub>1,1</sub>～R<sub>1,6</sub>及びR<sub>1,1</sub>～R<sub>1,6</sub>は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表すが、R<sub>1,1</sub>～R<sub>1,6</sub>の内の少なくとも1つ、R<sub>1,1</sub>～R<sub>1,2</sub>の内の少なくとも1つ、R<sub>1,1</sub>～R<sub>1,6</sub>の内の少なくとも1つ及びR<sub>1,1</sub>～R<sub>1,6</sub>の内の少なくとも1つはフッ素原子である。R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はトリフルオロメチル基を表す。nは、1～5の整数を表す。

【0041】Xの酸の作用により分解する基(酸分解性

基)としては、酸により分解する基であれば限定されるものではないが、例えば、 $-\text{C}(\text{R}_{1,1,1})(\text{R}_{1,1,2})(\text{R}_{1,1,3})$ 、 $-\text{C}(\text{R}_{1,1,1})(\text{R}_{1,1,2})(\text{OR}_{1,1,3})$ 、 $-\text{CO}-\text{OC}(\text{R}_{1,1,1})(\text{R}_{1,1,2})(\text{R}_{1,1,3})$ で示される基が好ましい。R<sub>1,1</sub>及びR<sub>1,2</sub>の酸の作用により分解する基(酸分解性基)としては、酸により分解する基であれば限定されるものではないが、例えば、 $-\text{C}(\text{R}_{1,1,1})(\text{R}_{1,1,2})(\text{R}_{1,1,3})$ 、 $-\text{C}(\text{R}_{1,1,1})(\text{R}_{1,1,2})(\text{OR}_{1,1,3})$ で示される基が好ましい。R<sub>1,1,1</sub>～R<sub>1,1,3</sub>は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。R<sub>1,1,1</sub>及びR<sub>1,1,2</sub>は、それぞれ独立して、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。R<sub>1,1,3</sub>は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有して

てもよいアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。 $R_{11a}$ 、 $R_{12a}$ 、 $R_{13a}$ のうちの2つ、又は $R_{14a}$ 、 $R_{15a}$ 、 $R_{16a}$ のうちの2つが結合して環を形成してもよい。

【0042】酸分解性基に於けるアルキル基、アラルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよく、前記一般式(1)の $R_{1a}$ で説明したアルキル基、アラルキル基及びアリール基と同様のものを挙げることができる。アルケニル基としては、置換基を有していてもよく、通常炭素数2~6個の、好ましくは炭素数2~4個の、直鎖又は分岐のアルケニル基が挙げられ、例えば、エテニル基、2-メチルエテニル基等が挙げられる。有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。アルコキシ基としては、通常炭素数1~10個の、好ましくは炭素数1~6個の、直鎖、分岐、環状のアルコキシ基が挙げられる。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、i-プロポキシ基、ブ\*

\*トキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基等が挙げられる。

【0043】樹脂(A)は、酸的作用により分解する基が、酸的作用により分解してヒドロキシル基、カルボキシル基等の親水性基が形成されることにより、酸的作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する。

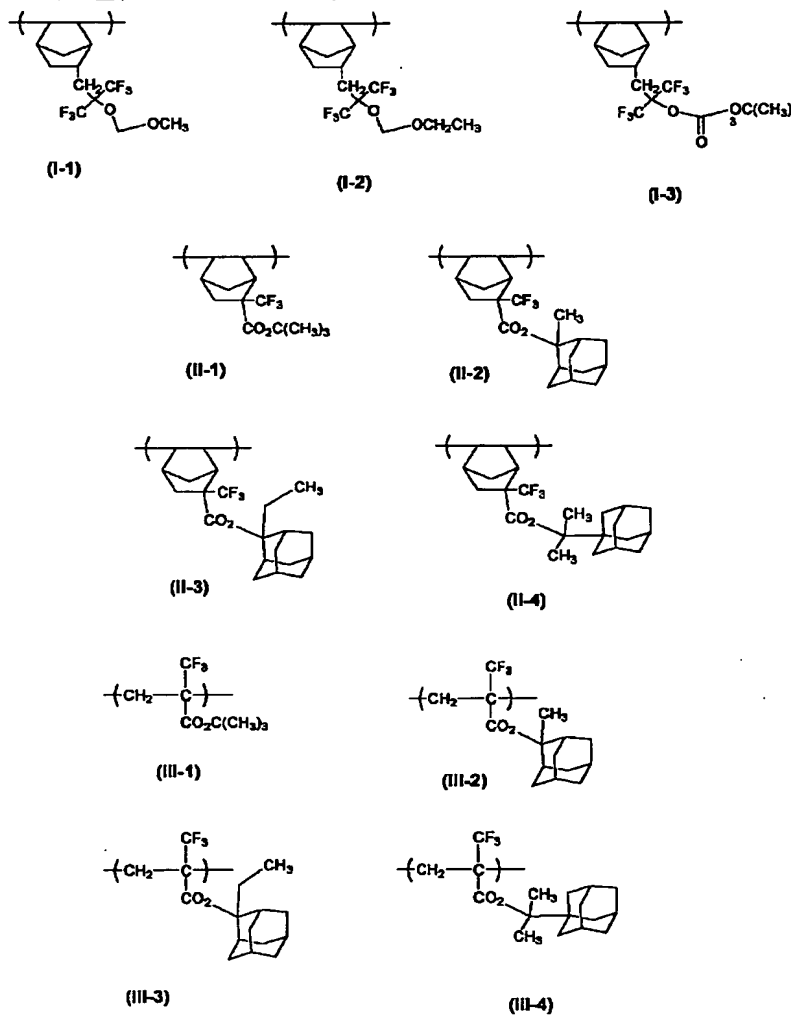
【0044】 $R_1$ 及び $R_2$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

10 【0045】 $R_{11} \sim R_{16}$ 、 $R_{21} \sim R_{22}$ 、 $R_{41} \sim R_{46}$ 、 $R_{51} \sim R_{56}$ のアルキル基としては、前記一般式(1)の $R_{1a}$ で説明したアルキル基と同様のものを挙げることができる。

【0046】以下、一般式(I)~(VI)で表される繰返し単位的具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

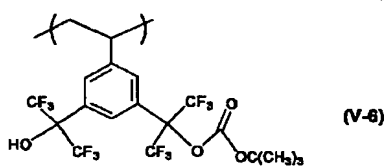
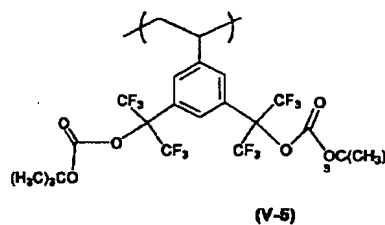
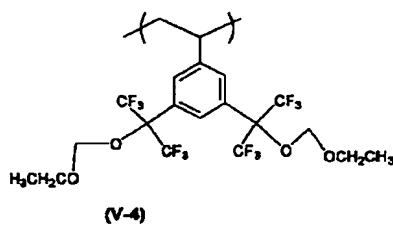
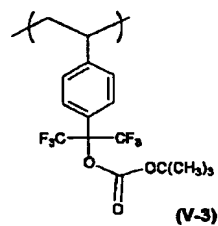
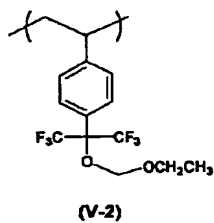
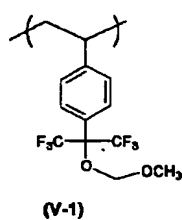
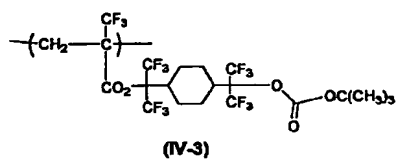
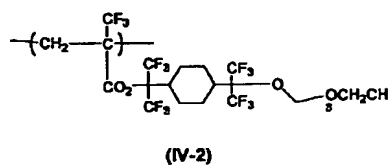
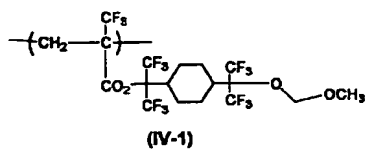
【0047】

【化20】



[0048]

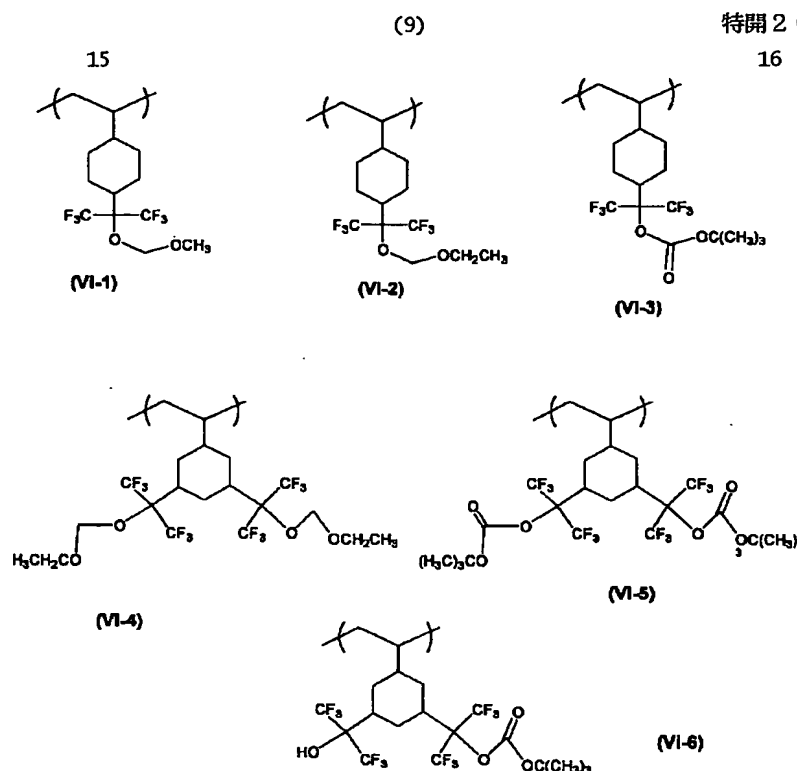
\* \* [化21]



[0049]

[化22]





【0050】樹脂(A)は、更に、前記一般式(I A)、(I V A)、(V A)及び(V I A)で表される繰り返し単位の群から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を有していてもよい。

【0051】一般式(I A)、(I V A)、(V A)及び(V I A)中、 $R_{11} \sim R_{16}$ 、 $R_{21} \sim R_{22}$ 、 $R_{41} \sim R_{46}$ 及び $R_{51} \sim R_{56}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表すが、 $R_{11} \sim R_{16}$ の内の少なくとも1つ、 $R_{21} \sim R_{22}$ の内の少なくとも1つ、 $R_{41} \sim R_{46}$ の内の少なくとも1つ及び $R_{51} \sim R_{56}$ の内の少なくとも1つはフッ素原子である。 $R_1$ 及び $R_2$ は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はトリフルオロメチル基を表す。 $n$ は、1～5の整数を表す。

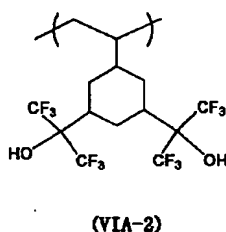
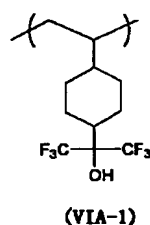
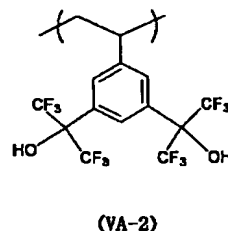
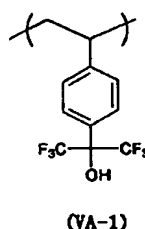
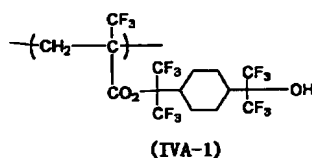
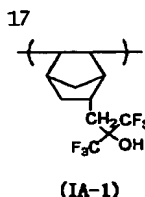
す。

【0052】一般式(I A)、(I V A)、(V A)及び(V I A)に於ける $R_{11} \sim R_{16}$ 、 $R_{21} \sim R_{22}$ 、 $R_{41} \sim R_{46}$ 及び $R_{51} \sim R_{56}$ は、一般式(I)、(I V)、(V)及び(V I)に於ける $R_{11} \sim R_{16}$ 、 $R_{21} \sim R_{22}$ 、 $R_{41} \sim R_{46}$ 及び $R_{51} \sim R_{56}$ と同義である。一般式(V A)及び(V I A)に於ける $R_1$ 及び $R_2$ は、一般式(V)及び(V I)に於ける $R_1$ 及び $R_2$ と同義である。

【0053】以下、一般式(I A)、(I V A)、(V A)、(V I A)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0054】

【化23】



【0055】樹脂(A)は、上記のような繰り返し単位以外に、更に、他の重合性モノマーを共重合させても良い。

【0056】使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外の

【0057】一般式(1)で表される繰り返し単位の含量は、樹脂(A)中において、一般的に1~95モル%、好ましくは3~80モル%、更に好ましくは5~75モル%の範囲で使用される。側鎖に少なくとも1つのフッ素原子を有し、且つ酸の作用により分解する基を有する繰り返し単位の含量は、樹脂(A)中において、一般的に3~90モル%、好ましくは5~80モル%、更に好ましくは8~70モル%の範囲で使用される。一般式(IA)、(IVA)、(VA)又は(VIA)で表される繰り返し単位の含量は、樹脂(A)中において、一般的に0~80モル%、好ましくは3~70モル%、更に好ましくは5~60モル%の範囲で使用される。

【0058】上記繰り返し単位は、各々1種で使用しても良いし、複数を混合して用いても良い。樹脂(A)の好ましい分子量は、質量平均で1,000~200,0

00であり、更に好ましくは3,000~200,000の範囲で使用される。最も好ましくは3,000より50,000である。分子量分布(分散度Mw/Mn)は1~10であり、好ましくは1~3、更に好ましくは1~2の範囲のものが使用される。最も好ましくは1~1.7である。分子量分布の小さいものほど塗布性、感度、コントラストに優れる。本発明においては、分子量が1000以下の樹脂の割合が20質量%以下であることが好ましく、より好ましくは15質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下である。また、樹脂(A)中の残存モノマーの割合は10質量%以下が好ましく、より好ましくは7質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。

【0059】樹脂(A)の添加量は組成物の全固形分を基準として、一般的に50~99.5質量%、好ましくは60~98質量%、更に好ましくは65~95質量%の範囲で使用される。

【0060】樹脂(A)は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括あるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレン

グリコールモノメチルエーテルアセテートのような、各種モノマーを溶解させ得る溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は20質量%以上であり、好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは40質量%以上である。反応温度は10℃～150℃であり、好ましくは30℃～120℃、さらに好ましくは50～100℃である。尚、モノマーによってはアニオン重合を利用した場合により好適に合成できる。重合法については、日本化学会編「実験化学講座28、高分子合成」（丸善）、日本化学会編「新実験化学講座19、高分子化学」（丸善）に記載されている。なお、ラジカル重合の場合、反応容器を密閉して加圧条件で行った方がより好適に合成できる場合もある。また、モノマーによってはパラジウムなどの遷移金属触媒を用いて重合した場合により好適に合成できる。

【0061】樹脂(A)中に含まれるNa、K、Ca、Fe、Mg等のメタル成分は、少量であることが好ましい。具体的には、樹脂中に含まれるメタル種含有量は、各300ppb以下であることが好ましく、より好ましくは200ppb以下、さらに好ましくは100ppb以下である。

【0062】樹脂(A)の酸価は、 $0.05 \times 10^{-3} \sim 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であることが好ましい。より好ましくは $0.1 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 、特に好ましくは $0.2 \times 10^{-3} \sim 4.4 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ である。

【0063】[2]活性光線又は放射線の作用により酸を発生する化合物

本発明のポジ型レジスト組成物には、活性光線又は放射線、特にF<sub>2</sub>エキシマレーザ光の作用により酸を発生する化合物を含有する。

【0064】活性光線又は放射線の作用により、酸を発生する化合物は、一般に、活性光線又は放射線の作用により分解して酸を発生する化合物（光酸発生剤）として使用されているものから選択することができる。即ち、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光（400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザ光）、ArFエキシマレーザ光、F<sub>2</sub>エキシマレーザ光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0065】このような化合物としては、たとえばS. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)等に記

載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、同339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73(1985)、J. V. Crivello et al., J. Org. Chem., 43, 3055(1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279(1985)、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, J. Rad. Curing, 13(4), 26(1986)、T. P. Gill et al, Inorg. Chem., 19, 3007(1980)、D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amit et al, Tetrahedron Lett., (24)2205(1973)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., 3571(1965)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695(1975)、M. Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J. W. Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988)、S. C. Busman et al, J. Imaging Technol., 11(4), 191(1985)、H. M. Houlih an et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972)、S. Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985)

5)、E. Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6)、F. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21,2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載の0-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8)、G. Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4)、W. J. Mijs et al, Coating Technol., 55(697),45(1983)、Akzo、H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物等を挙げることができる。

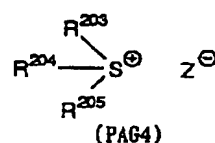
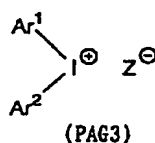
【0066】本発明に於いては、(B) 活性光線又は放射線的作用により酸を発生する化合物として、(B1) 活性光線又は放射線的作用により有機スルホン酸を発生する化合物を使用することが好ましい。本発明に於いては、活性光線又は放射線的作用により有機スルホン酸を発生する化合物として、(B1) 活性光線又は放射線的作用により少なくとも1つのフッ素原子を有する有機スルホン酸を発生する化合物と、活性光線又は放射線的作用によりフッ素原子をもたない有機スルホン酸を発生する化合物とをそれぞれ1種以上使用することが好ましい。また、本発明に於いては、(B) 活性光線又は放射線的作用により酸を発生する化合物として、(B1) 活性光線又は放射線的作用により有機スルホン酸を発生する化合物に加えて、更に、(B2) 活性光線又は放射線的作用によりカルボン酸を発生する化合物を使用することが好ましい。活性光線又は放射線的作用によりカルボン酸を発生する化合物としては、活性光線又は放射線的作用により少なくとも1つのフッ素原子を有するカルボン酸を発生する化合物と、活性光線又は放射線的作用によりフッ素原子をもたないカルボン酸を発生する化合物とを挙げることができる。

【0067】〔a〕 活性光線又は放射線的作用により少なくとも1つのフッ素原子を有する有機スルホン酸を発生する化合物

活性光線又は放射線的作用により少なくとも1つのフッ素原子を有する有機スルホン酸を発生する化合物としては、例えば、下記の一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩、または一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩を挙げることができる。

【0068】

〔化24〕



【0069】式中、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $\text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{204}$ 、 $\text{R}^{205}$ は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。 $\text{Z}^-$ は、少なくとも1つのフッ素原子を有するスルホン酸アニオンを示す。また $\text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{204}$ 、 $\text{R}^{205}$ のうちの2つおよび $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0070】 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{204}$ 、 $\text{R}^{205}$ としてのアリール基としては、好ましくは、炭素数6~14のアリール基、アルキル基としては、好ましくは炭素数1~8のアルキル基である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基、炭素数2~9のアルコキシカルボニル基、炭素数2~9のアルキルカルボニルアミノ基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子及びフェニルチオ基であり、アルキル基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数5~14のアリール基、炭素数6~15のアリールカルボニル基、カルボキシル基及びハロゲン原子を挙げることができる。

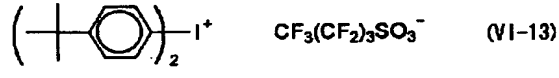
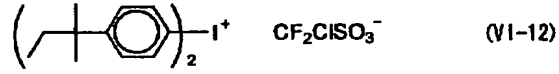
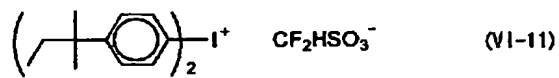
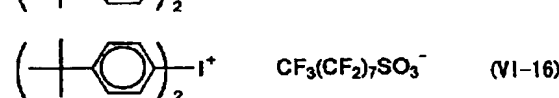
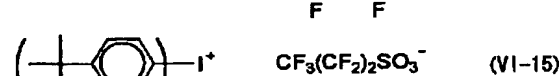
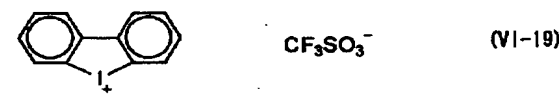
【0071】 $\text{Z}^-$ のスルホン酸アニオンとしては、好ましくは、少なくとも1つのフッ素原子を有する炭素数1~20の脂肪族炭化水素及び炭素数5~20の芳香族炭化水素を挙げることができる。これらは置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、炭素数1~10のフッ素置換していてもよいアルコキシ基、炭素数2~11のフッ素置換していてもよいアルコキシカルボニル基、フェニルアミノ基、フェニルカルボニル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基を挙げることができる。芳香族炭化水素に対しては、さらに炭素数1~15のアルキル基を挙げることができる。


【0072】以下に具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。


【0073】

〔化25〕

24


$$\left( \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_2 \text{I}^+ \quad \text{F} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{SO}_3^- \quad (\text{VI-14})$$

$$\left( \text{C}_6\text{H}_5 \right)_2\text{I}^+ \quad \text{F} \quad \text{SO}_3^- \quad \text{(VI-18)}$$




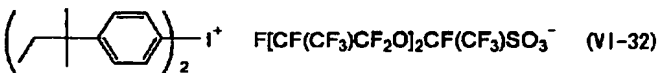
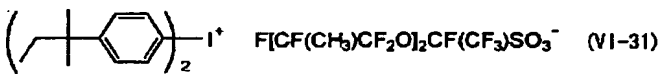
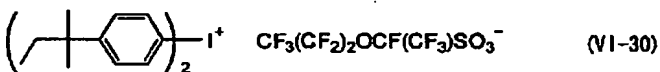
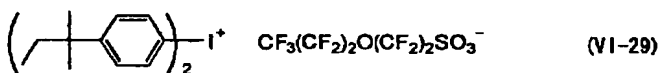
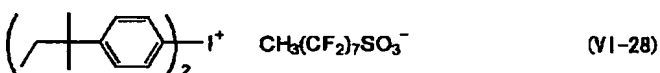
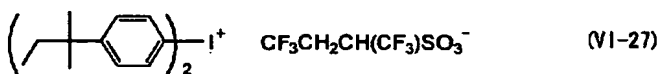
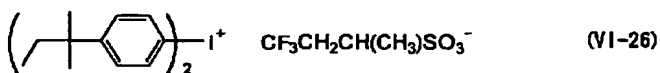
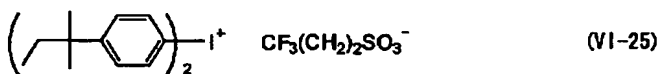
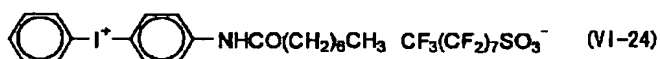
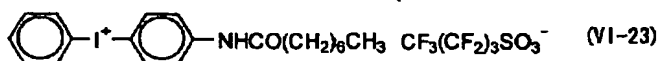
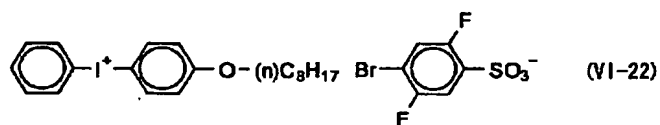
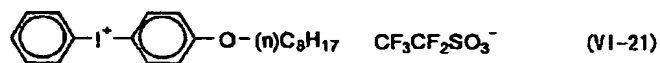


(VI-20)

【0075】  
【化27】

25

26

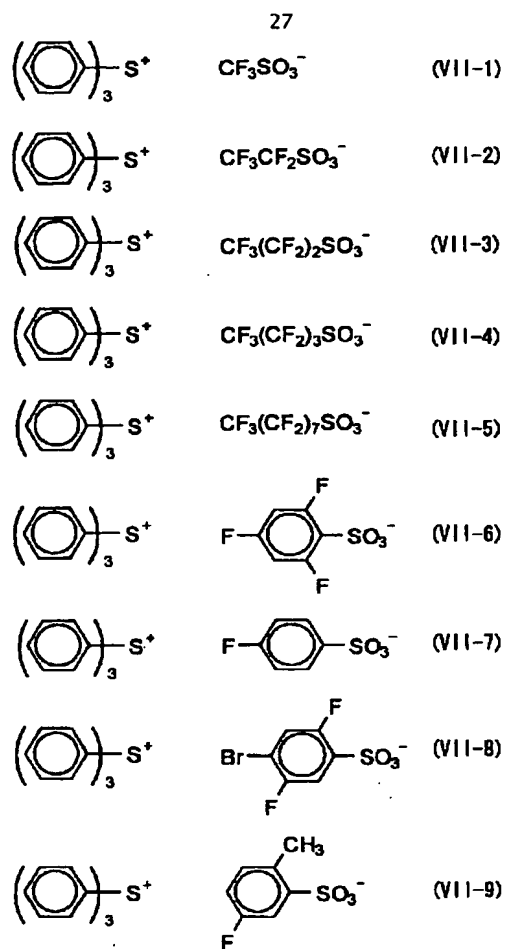


[0076]

[化28]

(15)

特開 2003-345018



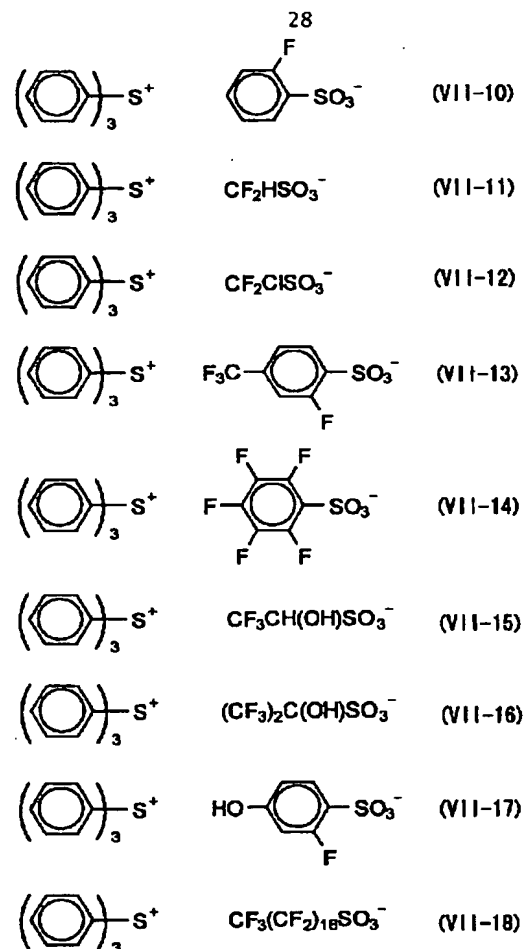
[0077]

[化29]

10

20

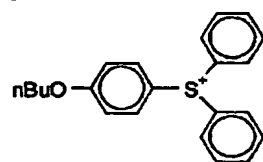
30



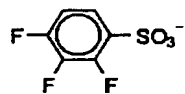
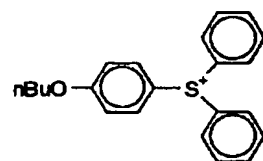
[0078]

[化30]

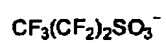
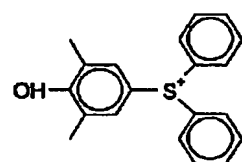
29



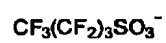
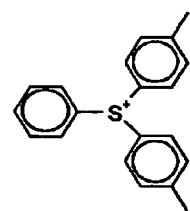
(VII-19)



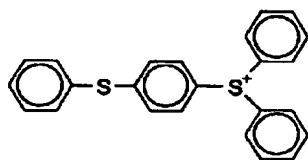
(VII-20)



(VII-21)



(VII-22)

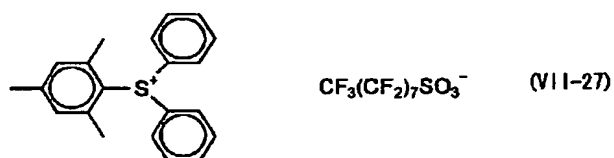
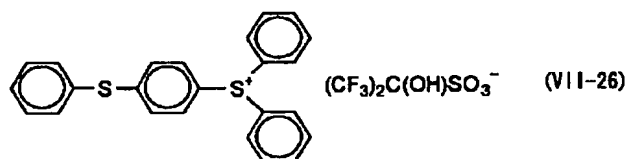
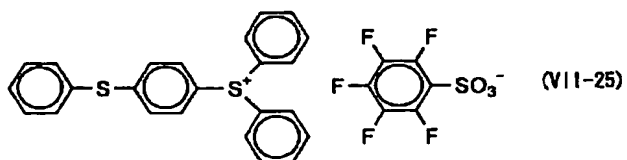
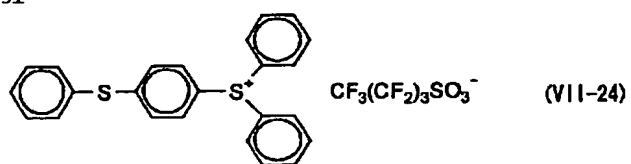


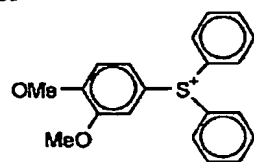
(VII-23)

[0079]

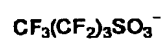
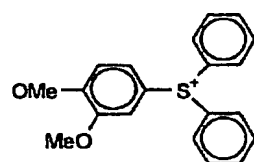
30 {化31}



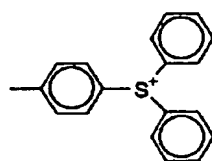




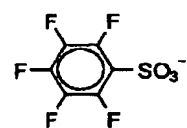
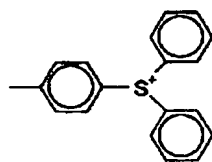
(VII-29)



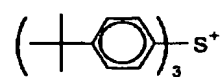
(VII-30)



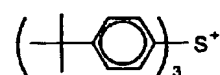
(VII-31)



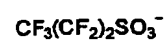
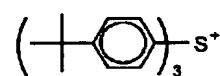
(VII-32)



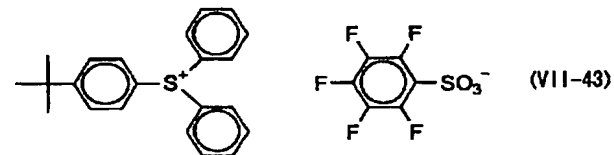
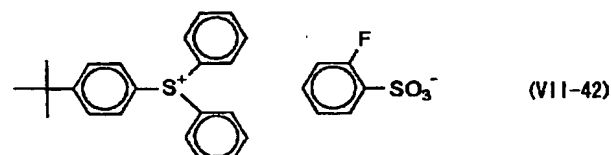
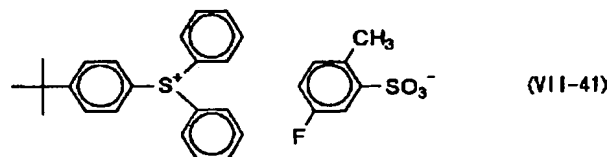
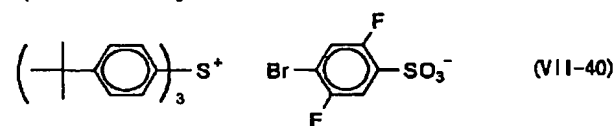
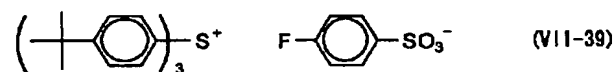
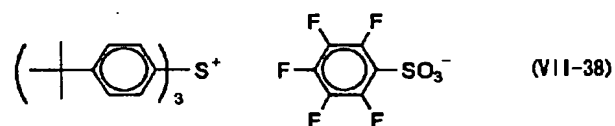
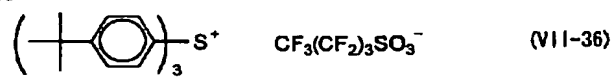
(VII-33)

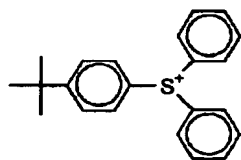


(VII-34)

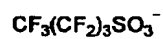
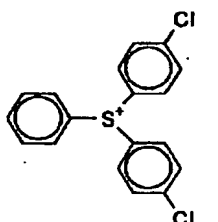


(VII-35)

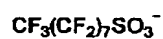
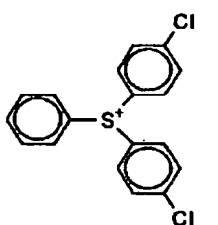




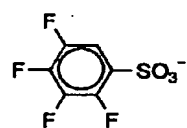
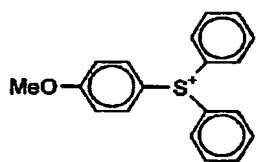
(VII-44)



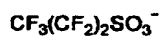
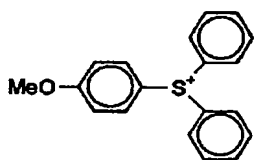
(VII-45)



(VII-46)



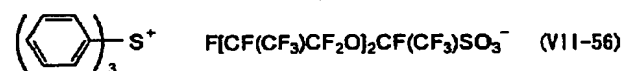
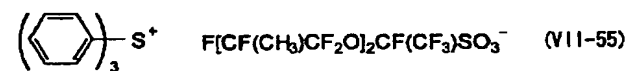
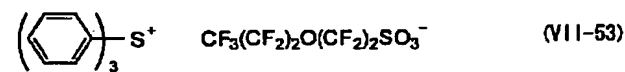
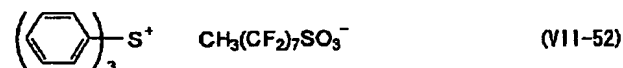
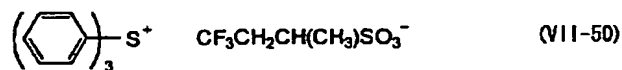
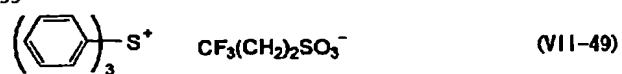
(VII-47)



(VII-48)

【0083】

【化35】



【0084】〔b〕活性光線又は放射線の作用によりフッ素をもたない有機スルホン酸を発生する化合物

活性光線又は放射線の作用によりフッ素をもたない有機スルホン酸を発生する化合物として、例えば、先の一般式（PAG3）及び（PAG4）において、Z<sup>-</sup>がフッ素原子をもたないスルホン酸アニオンであるヨードニウ

ム塩及びスルホニウム塩を挙げることができる。

【0085】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

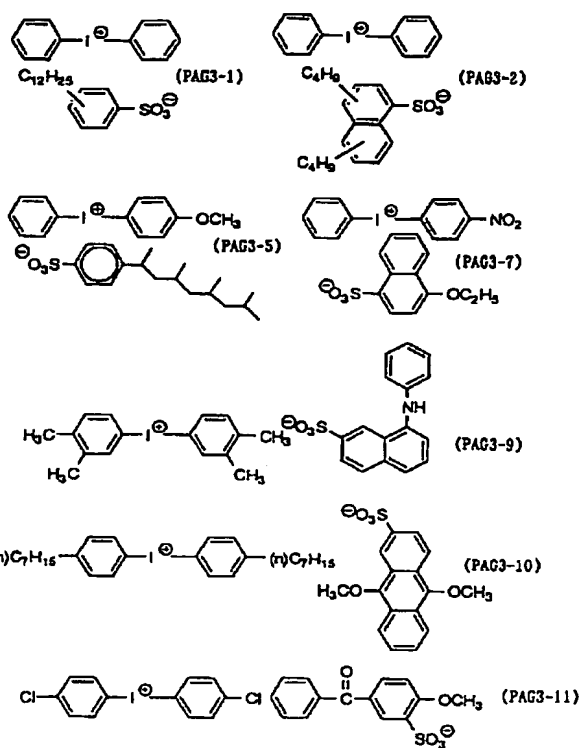
【0086】

【化36】

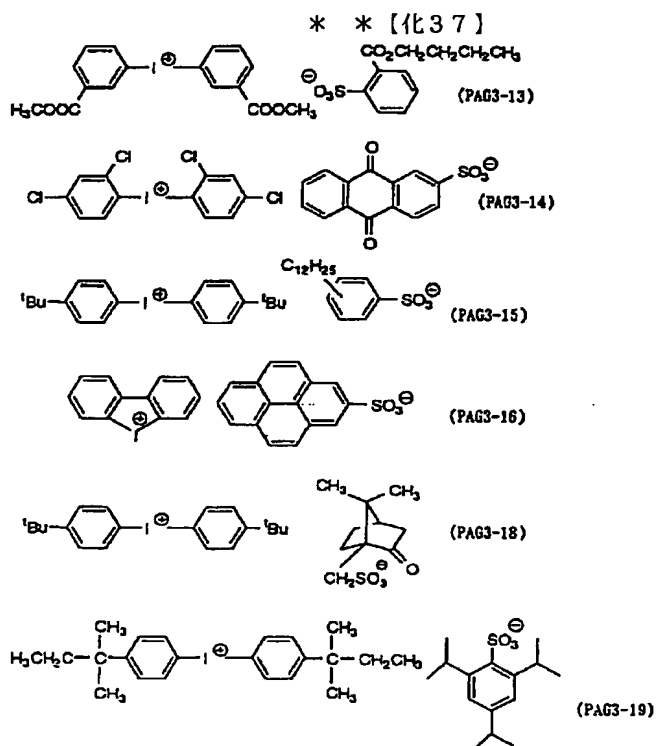
(22)

42

41



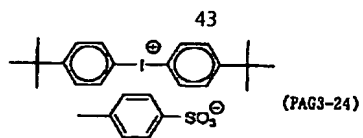
【0087】



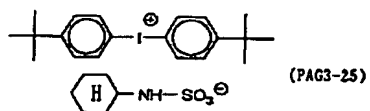
【0088】

【化38】

(23)



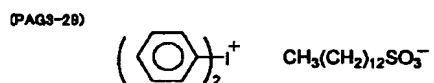
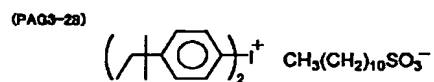
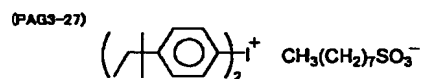
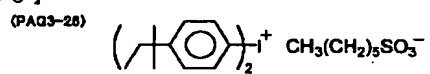
\* [0090]  
[化40]



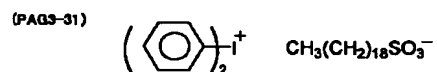
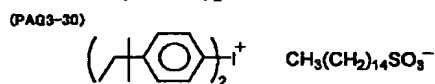
[0089]

10

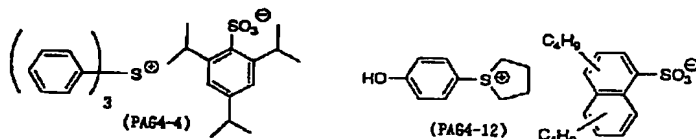
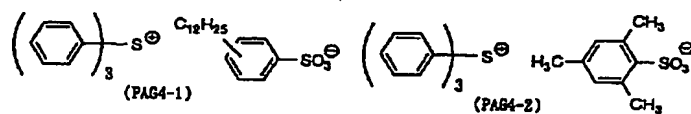
[化39]



20



\*

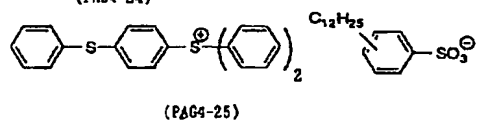
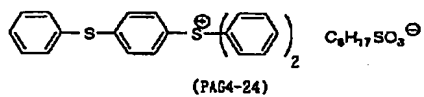
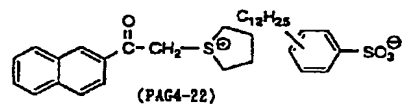
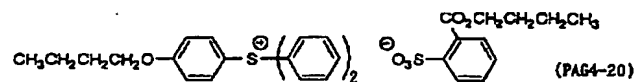
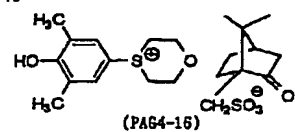


[0091]

[化41]

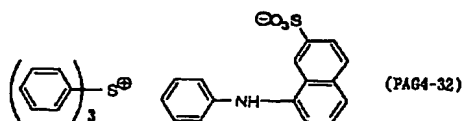
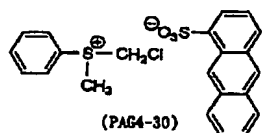
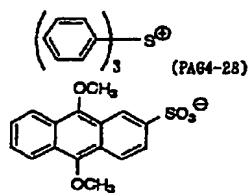
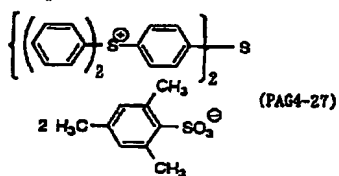
(24)

45



【0092】

【化42】



20 【0093】

【化43】

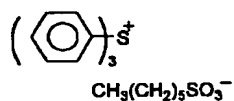
30

40

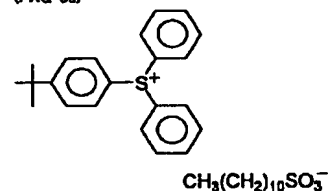


47

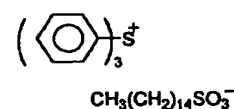
(PAG-33)



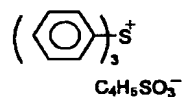
(PAG-35)



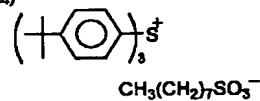
(PAG-37)



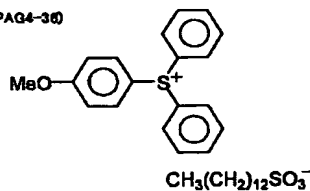
(PAG-38)



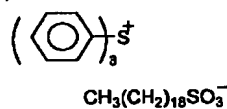
(PAG-34)



(PAG-36)



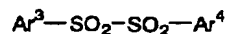
(PAG-38)



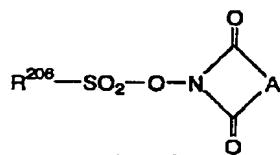
【0094】また、活性光線又は放射線的作用によりフッ素をもたない有機スルホン酸を発生する化合物として、下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体又は一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体を挙げることができる。

【0095】

【化44】



(PAG5)



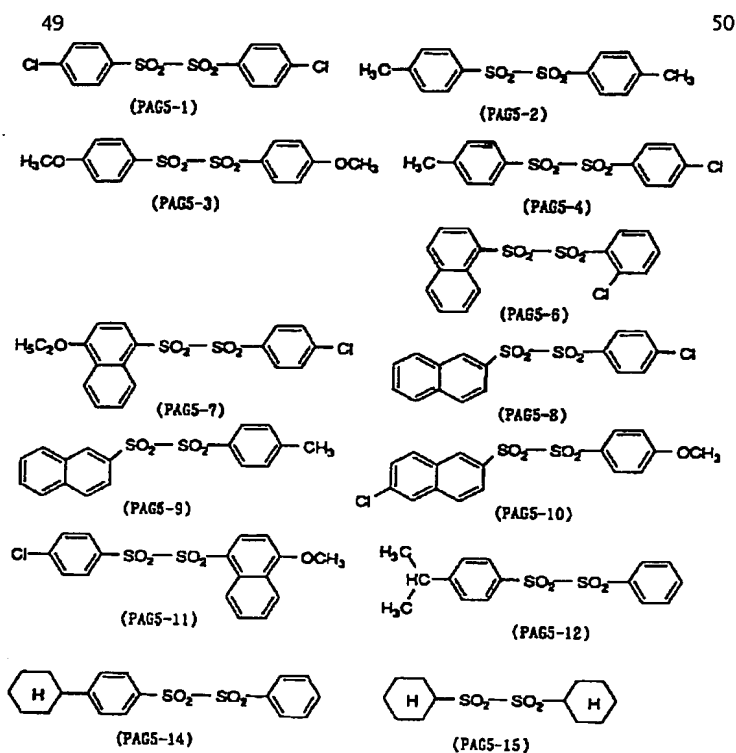
(PAG6)

【0096】式中、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $\text{R}^{206}$ は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

【0097】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

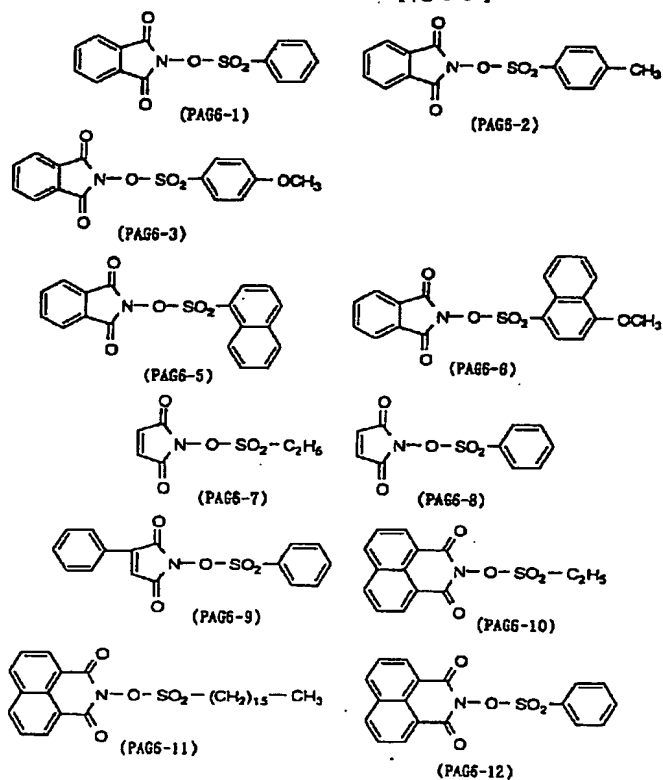
【0098】

【化45】



【0099】

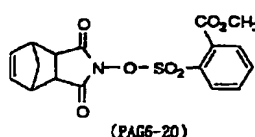
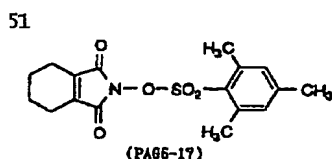
\* \* 【化46】



【0100】

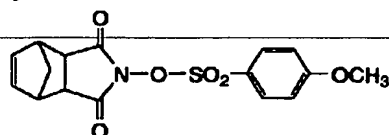
【化47】

(27)



【0101】

【化48】

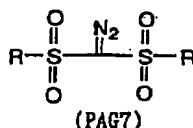


(PAG6-22)

【0102】また、活性光線又は放射線的作用によりフッ素をもたない有機スルホン酸を発生する化合物として、下記一般式(PAG7)で表されるジアゾジスルホン誘導体を挙げることができる。

【0103】

【化49】

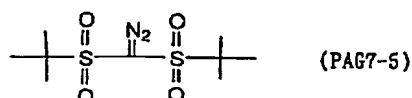
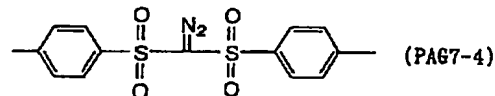
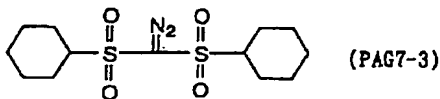
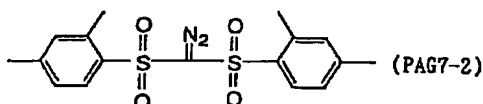
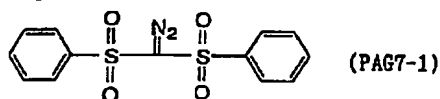


【0104】式中、Rは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

【0105】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0106】

【化50】



【0107】上記〔a〕及び〔b〕で説明した化合物は、過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させ、得

られたヨードニウム塩を対応するスルホン酸に塩交換することにより合成可能である。また、アリールマグネシウムブロミドなどのアリールグリニャール試薬と置換又は無置換のフェニルスルホキシドを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するスルホン酸と塩交換する方法で合成できる。また、置換又は無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸/五酸化二リンあるいは塩化アルミニウムなどの酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。塩交換は、いったんハライド塩に導いた後に酸化銀などの銀試薬を用いてスルホン酸塩に変換する方法、あるいはイオン交換樹脂を用いることでも塩交換できる。また、塩交換に用いるスルホン酸あるいはスルホン酸塩は、市販のものを用いるか、あるいは市販のスルホン酸ハライドの加水分解などによって得ることができる。

【0108】〔c〕活性光線又は放射線的作用により少なくとも1つのフッ素原子を有するカルボン酸を発生する化合物

少なくとも1つのフッ素原子を有するカルボン酸としては、少なくとも1つのフッ素原子を有する脂肪族カルボン酸及び少なくとも1つのフッ素原子を有する芳香族カルボン酸を挙げることができる。少なくとも1つのフッ素原子を有する脂肪族カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、イソ酪酸、バレリアン酸、トリメチル酢酸、カブロン酸、ヘプタン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カブリン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸等の脂肪族カルボン酸のフッ素置換物が挙げられる。これらは、ヒドロキシル基、アルコキシ基、ハロゲン原子を置換基として有していてもよい。また、その脂肪族鎖の中に酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、カルボキシ基、スルホニル基などの連結基を含んでいるものが好ましい。

【0109】好ましいフッ素置換された脂肪族カルボン酸として、下記の一般式で表されるものを挙げることができる。

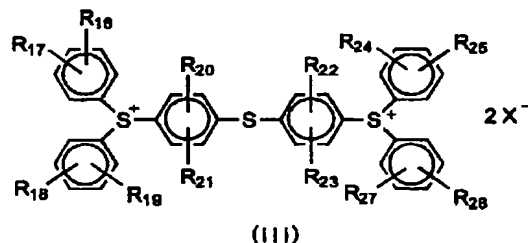
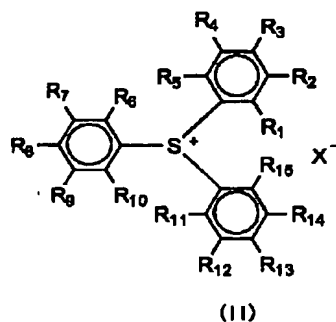
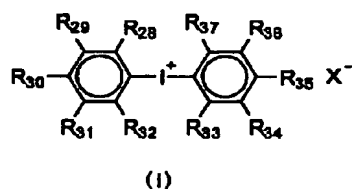
$L-(CH_2)_p(CF_2)_q(CH_2)_r-COOH$

一般式中、Lは、水素原子又はフッ素原子を表す。p及びrは、各々独立に0~15の整数、qは1~15の整数を表す。この一般式におけるアルキル鎖の水素原子又はフッ素原子は、フッ素原子で置換されていてもよいアルキル基(好ましくは炭素数1~5)、フッ素原子で置

換されていてもよいアルコキシ基（好ましくは炭素数1～5）、または、ヒドロキシル基で置換されていてもよい。上記フッ素置換された脂肪族カルボン酸としては、好ましくはその炭素数が2～20、より好ましくは4～20である飽和脂肪族カルボン酸のフッ素置換物であることが好ましい。この炭素数を4個以上とすることで、発生するカルボン酸分解性の拡散性が低下し、露光から後加熱までの経時による線幅変化をより抑制できる。なかでも、炭素数4～18個の直鎖又は分岐飽和脂肪族カルボン酸のフッ素置換物が好ましい。

【0110】少なくとも1つのフッ素原子を有する芳香族カルボン酸としては、炭素数が7～20、より好ましくは7～15であり、更に好ましくは7～11である芳香族カルボン酸のフッ素置換物であることが好ましい。具体的には、安息香酸、置換安息香酸、ナフトエ酸、置換ナフトエ酸、アントラセンカルボン酸、置換アントラセンカルボン酸（ここで、置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、アリール基、アシル基、アシルオキシ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基が挙げられる）等の芳香族カルボン酸のフッ素置換物が挙げられる。なかでも、安息香酸、置換安息香酸のフッ素置換物が好ましい。

【0111】これらフッ素原子で置換された脂肪族ある\*



【0114】（上記式中、 $R_1 \sim R_{28}$ は、各々独立に、水素原子、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基、直鎖、分岐あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、または $-S-R_{29}$ 基を表す。ここで $R_{29}$ は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。 $X^-$ は、少なくとも1つのフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンである。）  
 $X^-$ は、好ましくはパーフルオロ脂肪族カルボン酸ある

\*いは芳香族のカルボン酸は、カルボキシル基以外の骨格に存在する水素原子の1個以上がフッ素原子で置換されたものであり、特に好ましくはカルボキシル基以外の骨格に存在する水素原子すべてがフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸（パーフルオロ飽和脂肪族カルボン酸あるいはパーフルオロ芳香族カルボン酸）である。これにより、感度が一層優れるようになる。

【0112】好ましくは、上記のようなフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンをカウンターアニオンとして有するオニウム塩化合物（スルホニウム塩、ヨードニウム塩等）、カルボン酸エステル基を有するイミドカルボキシレート化合物あるいはニトロベンジルエステル化合物等が挙げられる。より好ましくは下記一般式（I）～（III）で表される化合物が挙げられる。これにより、感度、解像力、露光マージンが一層優れるようになる。この化合物は、活性光線又は放射線の作用より、下記一般式（I）～（III）の $X^-$ に相当する少なくとも1つのフッ素原子で置換された飽和脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸を発生し、光酸発生剤として機能する。

【0113】

【化51】

いはパーフルオロ芳香族カルボン酸のアニオンであり、特に好ましくは炭素数4個以上のフッ素置換アルキルカルボン酸のアニオンである。

【0115】一般式（I）～（III）における、 $R_1 \sim R_{28}$ の直鎖、分岐アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、

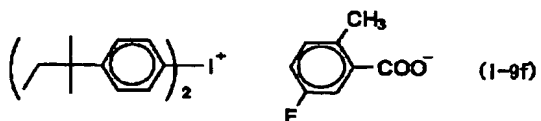
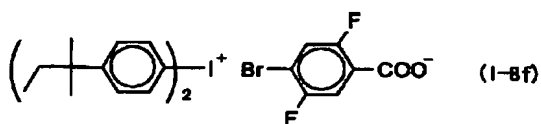
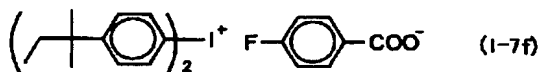
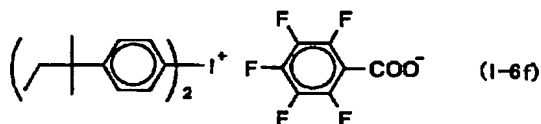
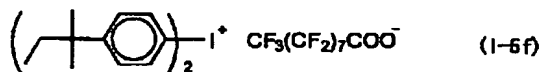
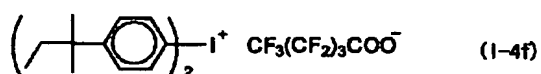
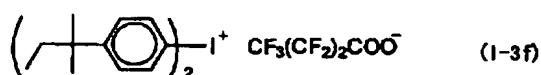
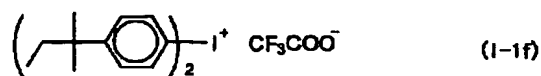
置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが挙げられる。 $R_1 \sim R_7$ のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。 $R_1 \sim R_7$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。 $R_8$ のアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基等の炭素数6～14個のものが挙げられる。アリール基は置換基を有してもよい。これらの置換基として好ましくは、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、沃素原子）、炭素数6～10個のアリール基、炭素数2～6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0116】本発明で使用される一般式(I)～(II)で表されるヨードニウム化合物あるいはスルホニウム化合物は、その対アニオン $X^-$ として、少なくとも1つのフッ素原子で置換された飽和脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンを有する。これらのアニオンは、該カルボン酸( $-COOH$ )の水素原子が離脱したアニオン( $-COO^-$ )である。

【0117】以下に、具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。一般式(I)で表される光酸発生剤の具体例(I-1f)～(I-36f)：

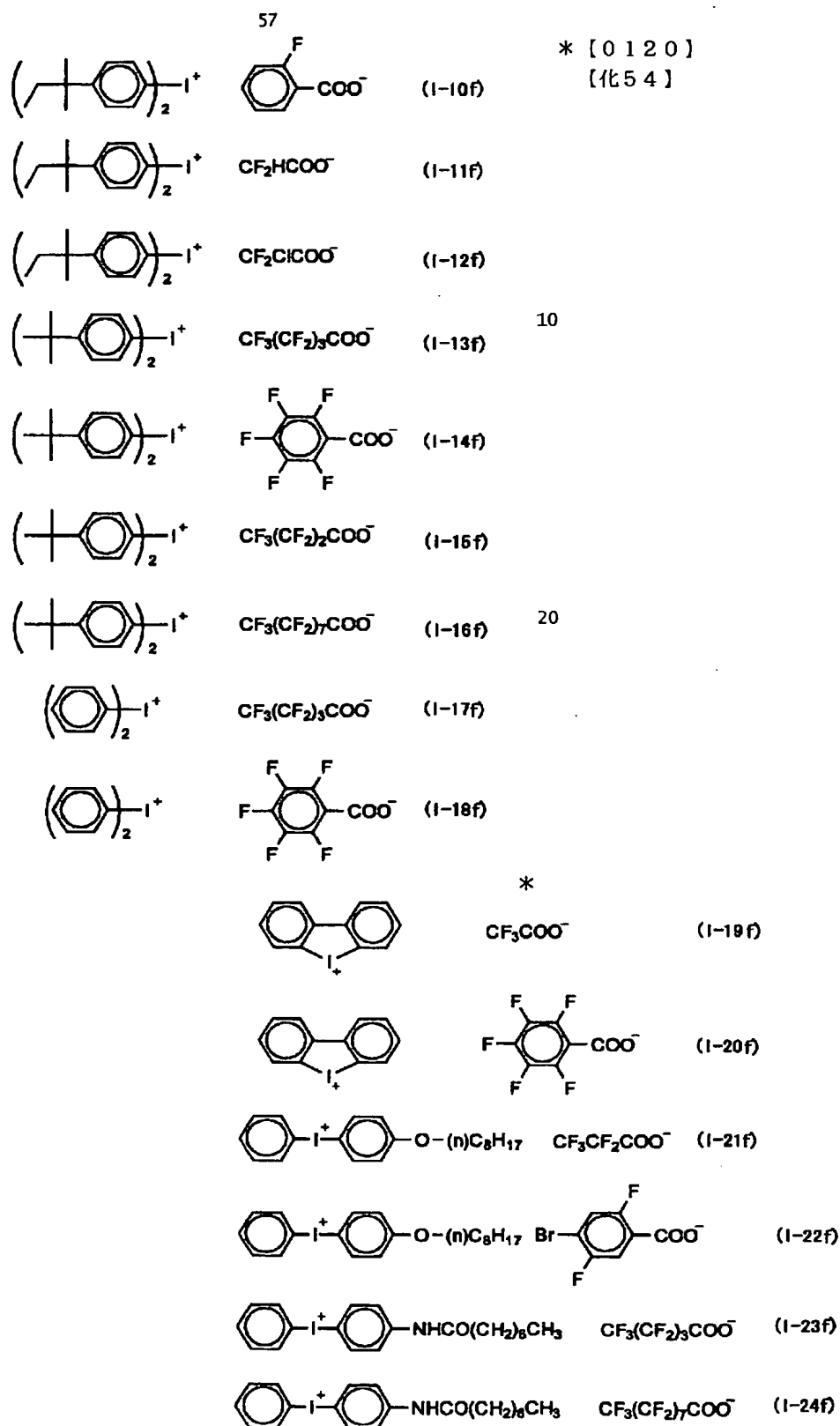
【0118】

【化52】

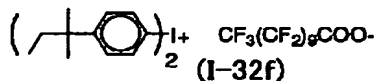
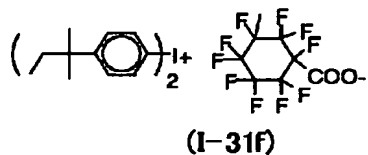
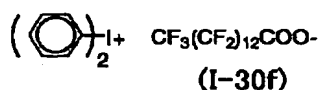
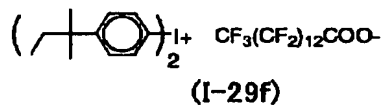
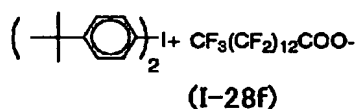
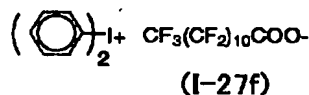
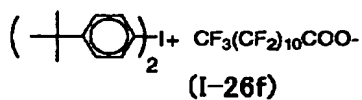
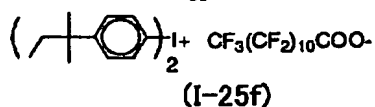


【0119】

【化53】

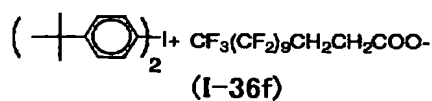
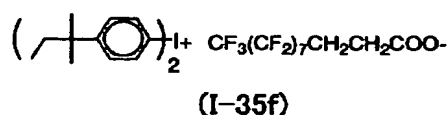
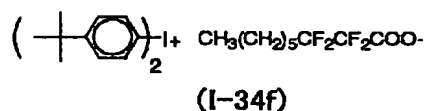
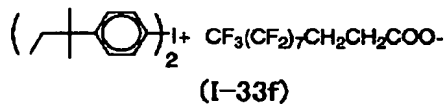


59



【0122】

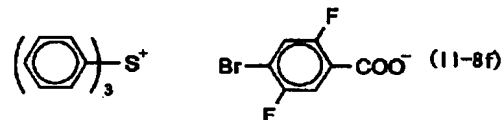
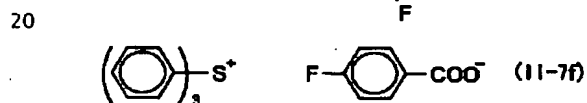
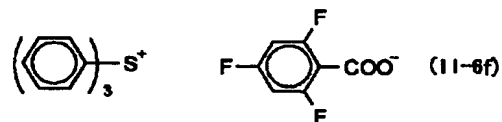
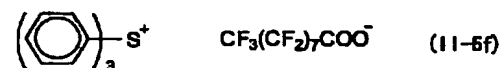
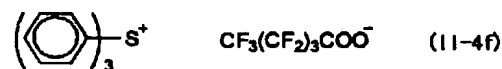
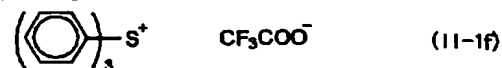
【化56】



60

【0123】一般式(II)で表される光酸発生剤の具体例(II-1f)～(II-67f)：

【化57】

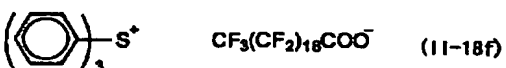
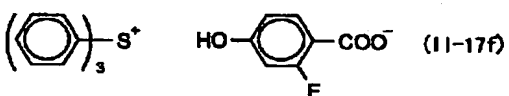
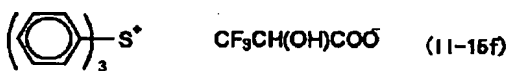
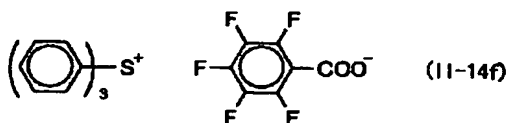
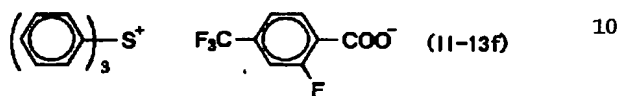
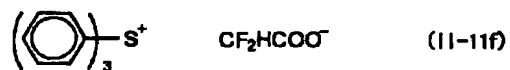
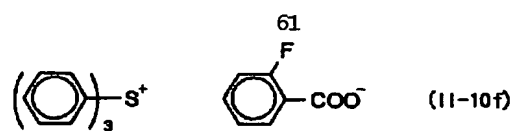


【0124】

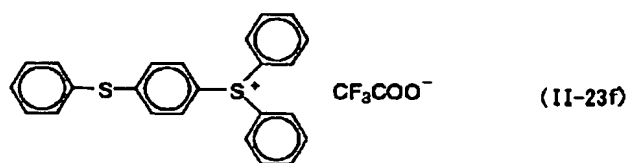
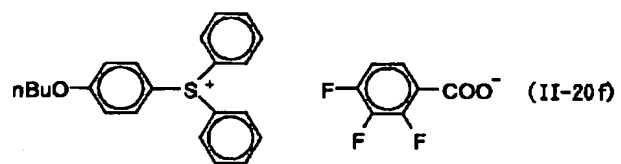
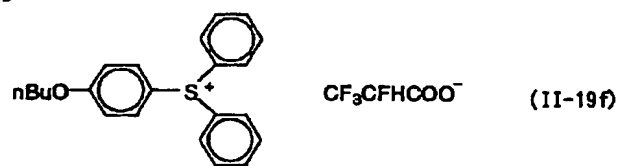
【化58】

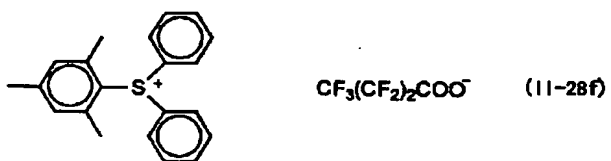
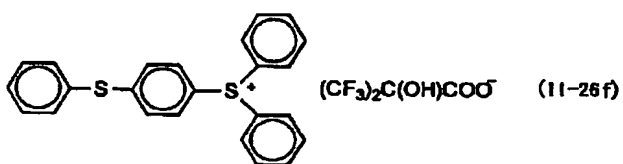
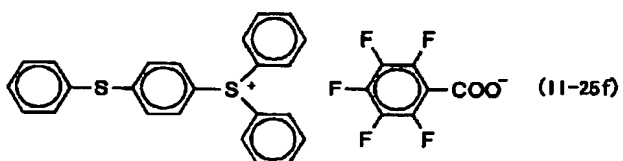
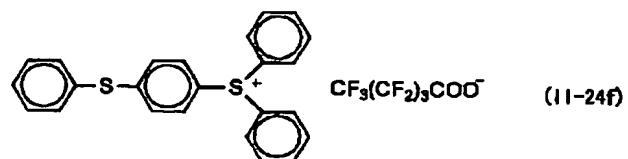
40

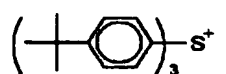
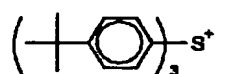
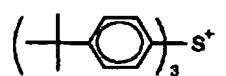
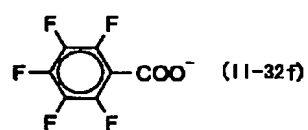
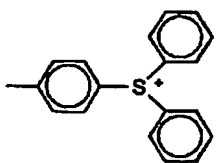
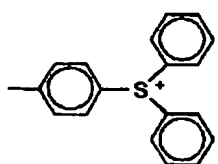
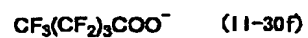
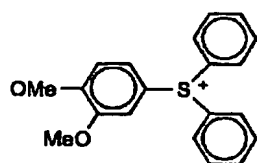
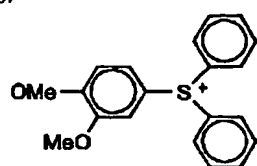
[0125]  
[化59]

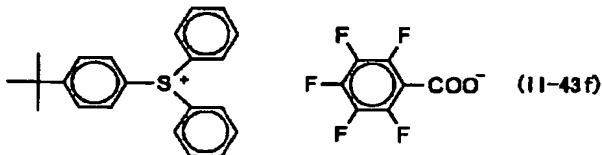
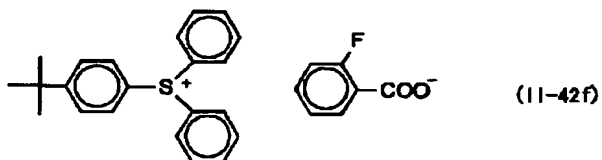
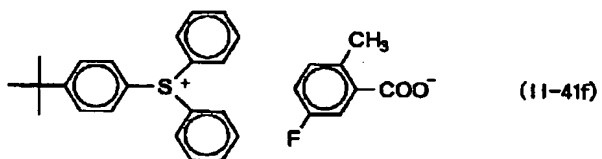
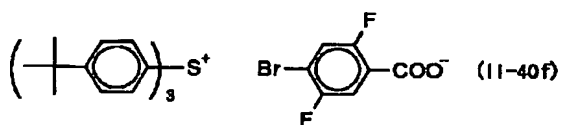
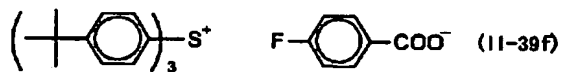
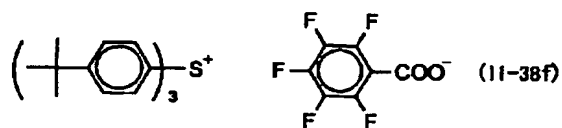
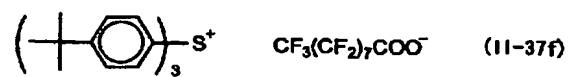
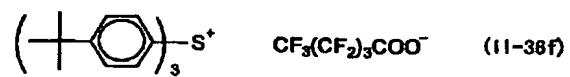


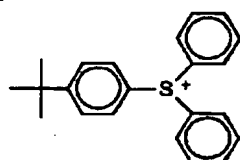




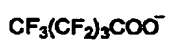
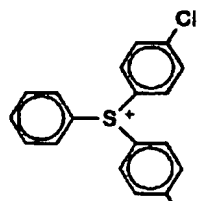




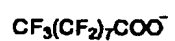
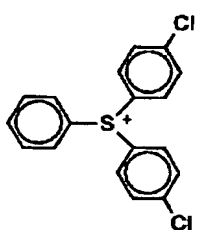




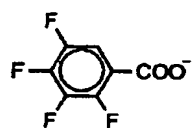
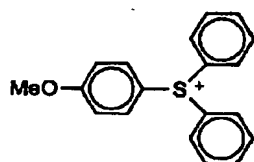
(11-44f)



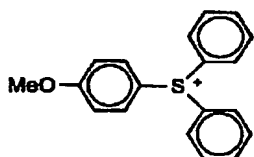
(11-45f)



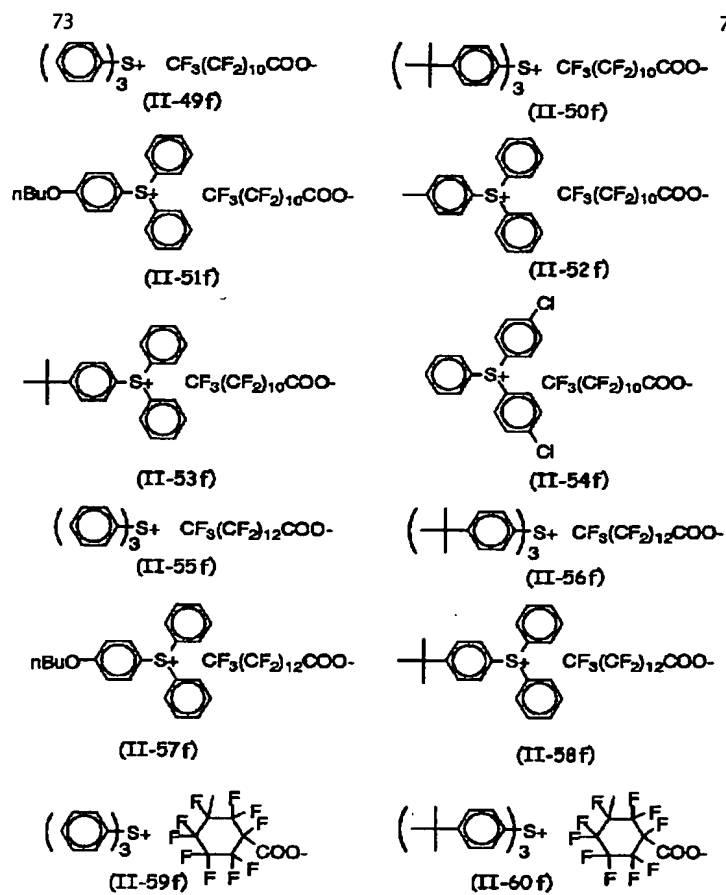
(11-46f)



(11-47f)

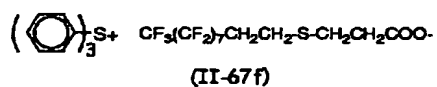
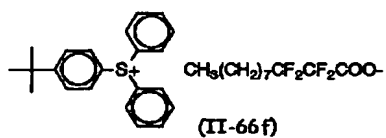
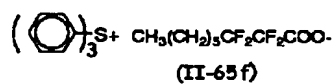
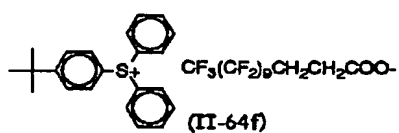
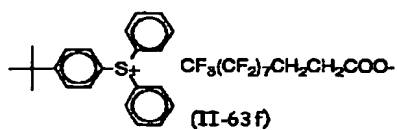
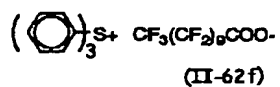
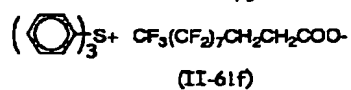


(11-48f)



[0131]

[化65]



\*【0132】一般式(III)で表される光酸発生剤の具体例(III-1f)～(III-4f):

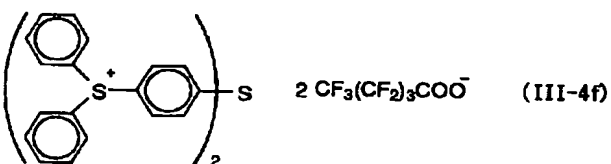
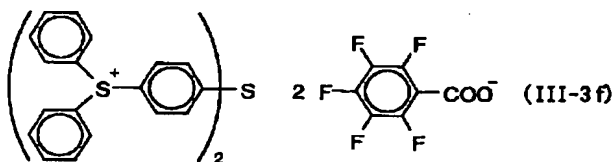
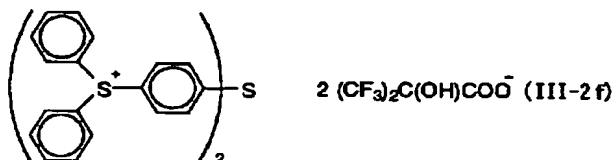
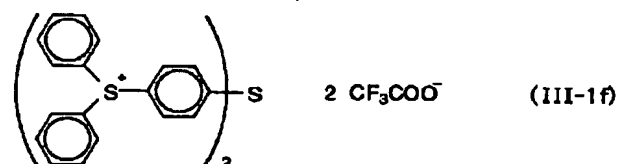
【0133】

【化66】

10

20

\*



【0134】上記一般式(I)で表される化合物は、過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させ、得られたヨードニウム塩を対応するカルボン酸に塩交換することにより合成可能である。一般式(II)、一般式(III)で表される化合物は、例えば、アリールマグネシウムブロミドなどのアリールグリニャール試薬と置換又は無置換のフェニルスルホキシドを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するカルボン酸と塩交換する方法で合成できる。また、置換又は無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸/五酸化二リンあるいは塩化アルミニウムなどの酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。塩交換は、いったんハライド塩に導いた後に酸化銀などの銀試薬を用いてカルボン酸塩に変換する方法、あるいはイオン交換樹脂を用いることでも塩交換できる。また、塩交換に用いるカルボン酸あるいはカルボン酸ハライドの加水分解などによって得ることができる。

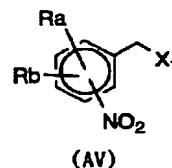
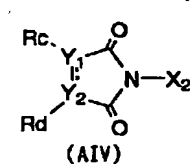
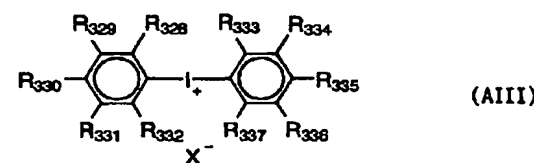
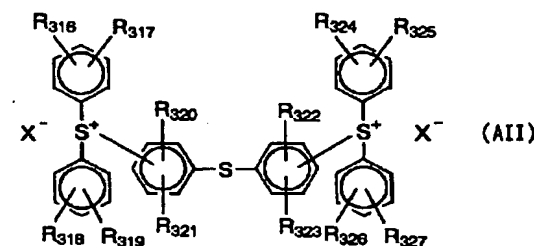
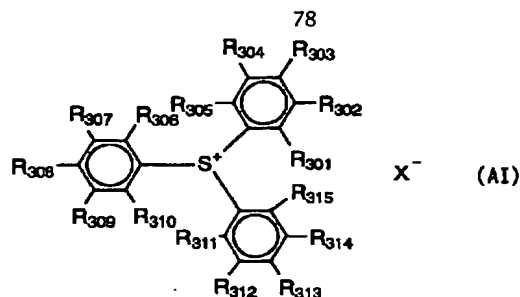
【0135】アニオン部分としてのフッ素置換されたカルボン酸は、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれるものを用いたものも好ましい。これらのフルオロ脂肪族化合物の製造法に関しては、例えば、

「フッ素化合物の合成と機能」(監修:石川延男、発行:株式会社シーエムシー、1987)の117~118ページや、「Chemistry of Organic Fluorine Compounds II」(Monograph 187, Ed by Milos Hudlicky and Attila E. Pavlath, American Chemical Society 1995)の747~752ページに記載されている。テロメリゼーション法とは、沃化物等の連鎖移動常数の大きいアルキルハライドをテロゲンとして、テトラフルオロエチレン等のフッ素含有ビニル化合物のラジカル重合を行い、テロマーを合成する方法である(Scheme-1に例を示した)。テロマー法による合成においては炭素鎖長の異なる複数の化合物の混合物が得られるが、これを混合物のまま使用してもよいし、精製して用いてもよい。

【0136】[d] 活性光線又は放射線の作用によりフッ素原子をもたないカルボン酸を発生する化合物  
活性光線又は放射線の作用によりフッ素原子をもたないカルボン酸を発生する化合物としては、例えば、下記一般式(AI)~(AV)で示される化合物を挙げることができる。

【0137】

【化67】

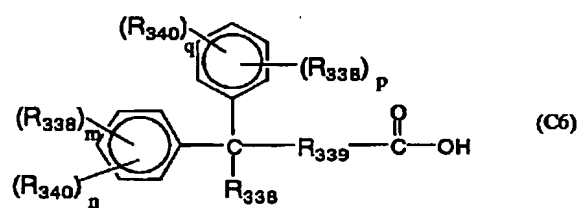
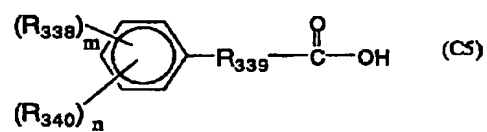
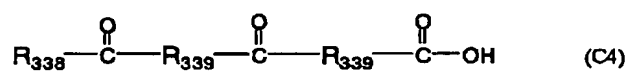
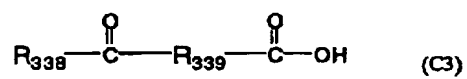
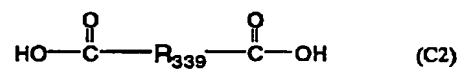
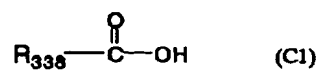


【0138】上記式において、R<sub>301</sub> ~ R<sub>337</sub>は、各々独立に水素原子、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基、直鎖、分岐あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または-S-R<sub>0</sub>基を表す。R<sub>0</sub>は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。Ra、Rbは、各々独立に水素原子、ニトロ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、アルコキシ基を表す。Rc、Rdは、各々独立にハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基又はアリール基を表す。RcとRdとが結合して芳香環、単環あるいは多環の環状炭化水素(これらの環内には酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい)を形成してもよい。Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>は、炭素原子を表し、Y<sub>1</sub>-Y<sub>2</sub>結合は、単結合でも2重結合でもよい。上記X<sup>-</sup>は、下記式で示されるカルボン酸化合物がアニオンになったものを表す。X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>は、各々独立に、下記式で示されるカルボン酸化合物がカルボキシル基部分でエステル基となったものを表す。

【0139】

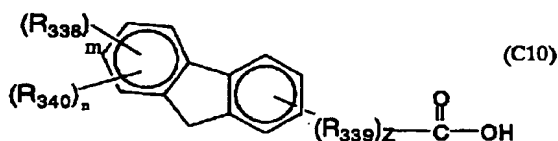
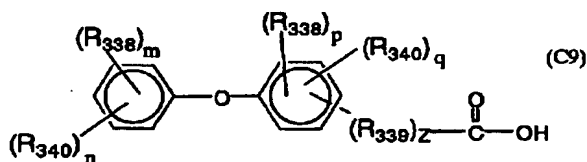
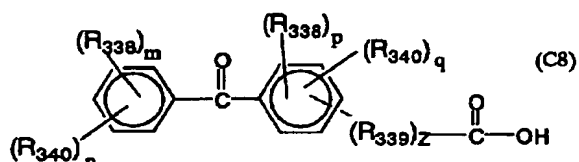
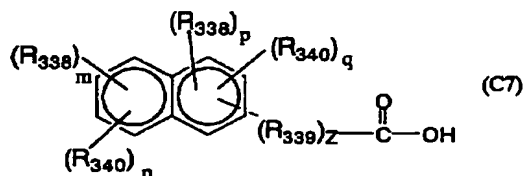
【化68】





【0140】

【化69】



【0141】上記式中、 $R_{338}$ は、炭素数1～30の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基（ここで、アルキル基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでもよい）、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキニル基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルコキシ基、前記アルキル基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および／またはヒドロキシル基で置換された基、前記アルケニル基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および／またはヒドロキシル基で置換された基、あるいは炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基を示す。ここで、アリール基の置換基としてはアルキル基、ニトロ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子を挙げることができる。

【0142】 $R_{339}$ は、単結合あるいは、炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキレン基（ここで、アルキレン基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでもよい）、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニレン基、前記アルキレン基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および／または水酸基で置換された基、前記アルケニレン基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された基、あるいは炭素数2～20のアルコキアルキレン基を示し、複数存在する $R_{339}$ 、 $R_{339}$ は相互に同一でも異なってもよい。

【0143】 $R_{340}$ はヒドロキシル基またはハロゲン原子を示し、複数存在する $R_{340}$ は相互に同一でも異なってもよい。 $m$ 、 $n$ 、 $p$ および $q$ は各々独立に、0～3の整数で、 $m+n \leq 5$ 、 $p+q \leq 5$ である。 $z$ は0または1である。

【0144】前記一般式(AI)～(AV)における、 $R_{301} \sim R_{337}$ 、 $Ra$ 、 $Rb$ 、 $Rc$ 、 $Rd$ 、 $Re$ における直鎖、分岐アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが挙げられる。 $R_{301} \sim R_{337}$ 、 $Ra$ 、 $Rb$ のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基、イソブトキシ基、 $sec$ -ブトキシ基、 $t$ -ブトキシ基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。 $R_{301} \sim R_{337}$ 、 $Ra$ 、 $Rb$ 、 $Rc$ 、 $Rd$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。 $Re$ 、 $Rc$ 、 $Rd$ のアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数6～14個のものが挙げられる。これらの置換基として好ましくは、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素

原子、沃素原子)、炭素数6~10個のアリール基、炭素数2~6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0145】RcとRdとが結合して形成する、芳香環、単環あるいは多環の環状炭化水素(これらの環内には酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい)としては、ベンゼン構造、ナフタレン構造、シクロヘキサン構造、ノルボルネン構造、オキサビシクロ構造等が挙げられる。

【0146】本発明で使用される一般式(AI)~(AIII)で表されるスルホニウム、ヨードニウム化合物は、その対アニオンX<sup>-</sup>として、上記式(C1)~(C10)で示されるカルボン酸化合物のうち少なくとも1種の化合物のカルボキシル基(-COOH)がアニオン(-COO<sup>-</sup>)となったものを含む。本発明で使用される一般式(AIV)~(AV)で表される化合物は、置換基X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>として、上記式(C1)~(C10)で示されるカルボン酸化合物のうち少なくとも1種の化合物のカルボキシル基(-COOH)がエステル基(-COO-)となった置換基を含む。

【0147】R<sub>1,2,3</sub>における、炭素数1~30の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基(ここで、アルキル基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい)としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ドデシル、1-エトキシエチル、アダマンチル等が挙げられる。炭素数1~2

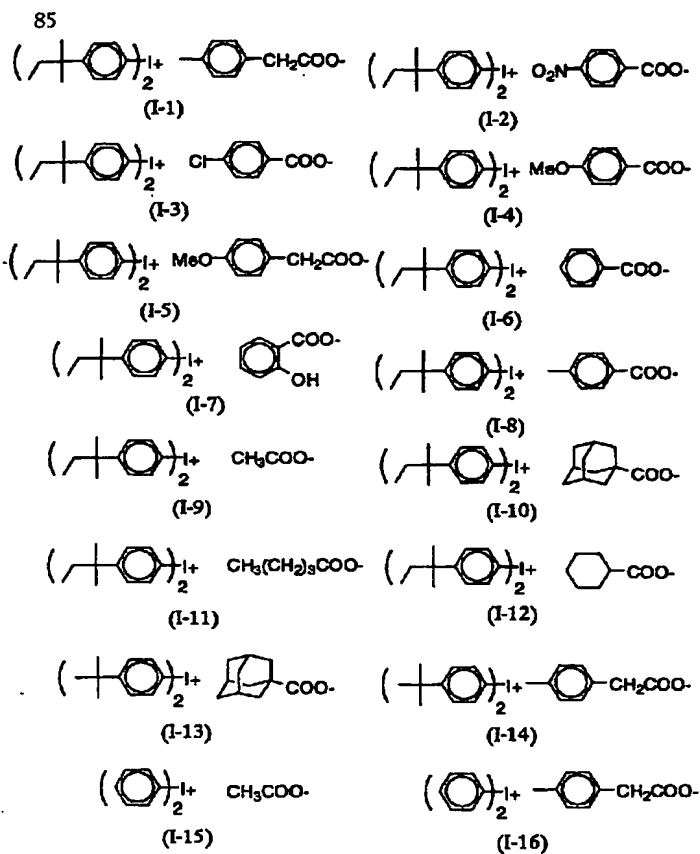
0の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基としては、エテニル、プロベニル、イソプロベニル、シクロヘキセン等が挙げられる。炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキニル基としては、アセチレン、プロベニレン等が挙げられる。炭素数1~20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、ブトキシ、シクロヘキシルオキシ、イソブトキシ、ドデシルオキシ等が挙げられる。炭素数6~20の置換もしくは非置換のアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル等が挙げられる。アリール基の置換基としてはアルキル基、ニトロ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子を挙げることができる。

【0148】R<sub>1,2,3</sub>における、炭素数1~20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキレン基(ここで、アルキレン基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい)、としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、エトキシエチレン、シクロヘキシレン等が挙げられる。炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニレン基としては、ビニレン、アリレン等が挙げられる。

【0149】具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

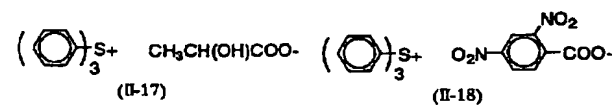
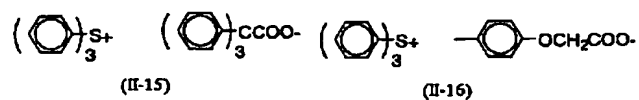
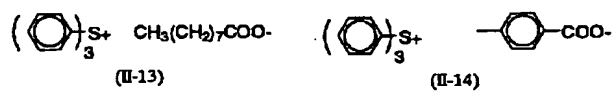
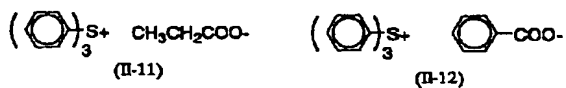
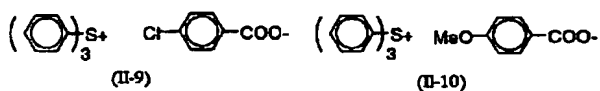
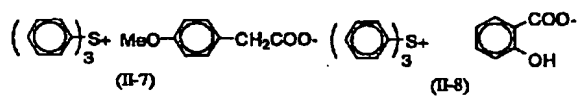
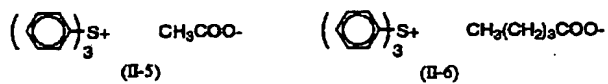
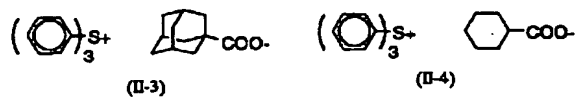
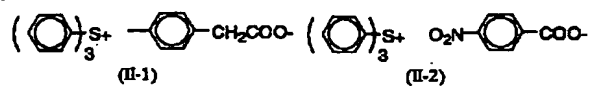
【0150】

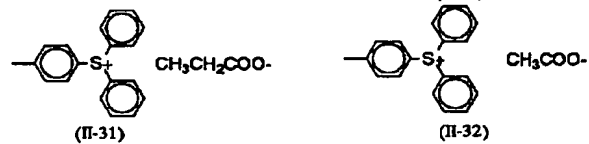
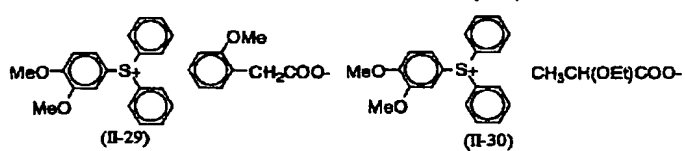
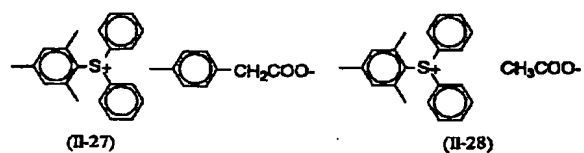
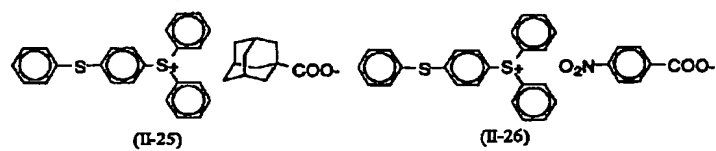
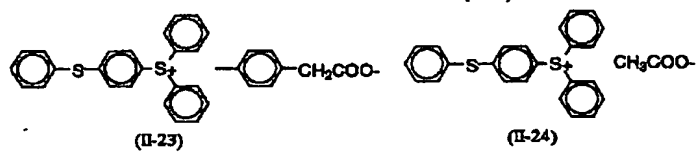
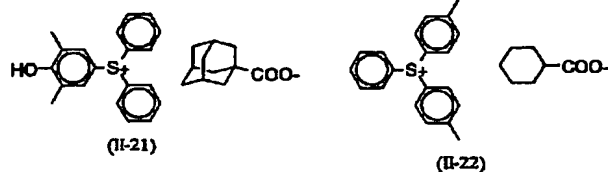
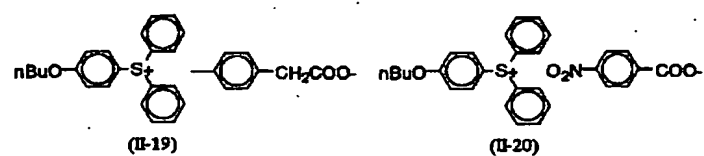
【化70】



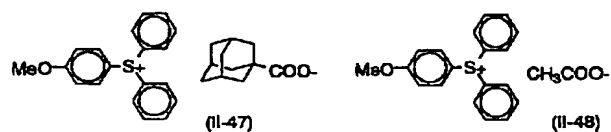
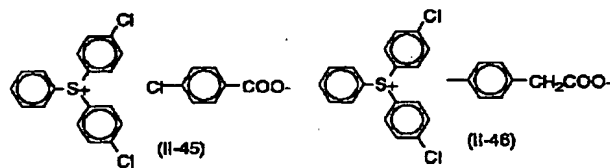
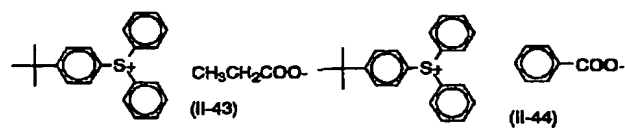
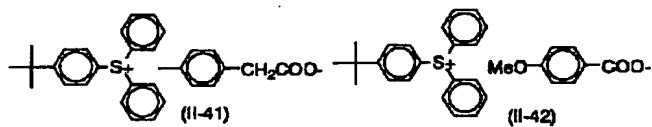
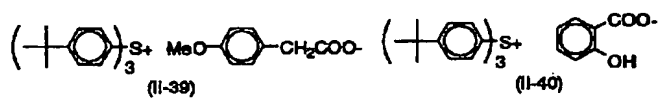
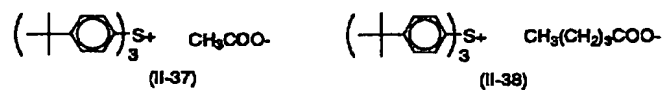
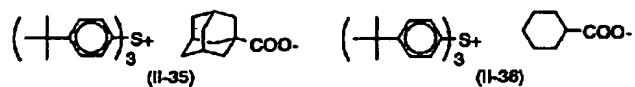
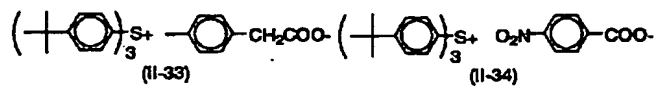
【0151】

【化71】





91

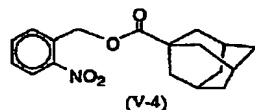
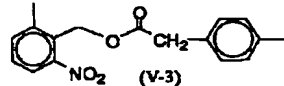
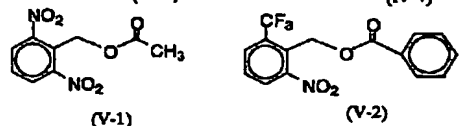
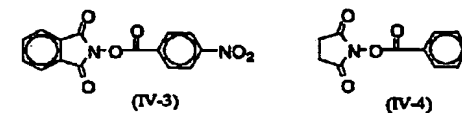
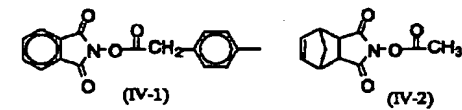
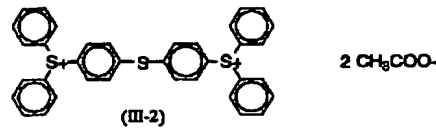
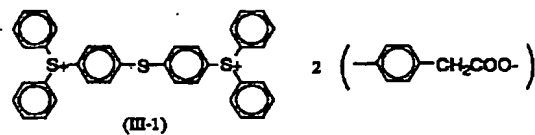


92

【0154】

【化74】

93



【0155】上記光酸発生剤、すなわち一般式(A I)、一般式(A II)、一般式(A III)で表される化合物は、米国特許第3,734,928号明細書に記載の方法、Macromolecules, vol. 10, 1307(1977), Journal of Organic Chemistry, vol. 55, 4222(1990), J. Radiat. Curing, vol. 5(1), 2(1978)に記載の方法などを用い、更にカウンターアニオンを交換することにより合成できる。一般式(A IV)、一般式(A V)で表される化合物は、N-ヒドロキシミド化合物とカルボン酸クロリドを塩基性条件で反応させる、あるいはニトロベンジルアルコールとカルボン酸クロリドを塩基性条件下反応させることにより得られる。

【0156】B1成分とB2成分の添加量の質量比は、通常1/1~1/0、好ましくは1/1~10/1、特に好ましくは2/1~5/1である。B1成分とB2成分の合計量は、組成物全固形分に対し、通常0.5~20質量%、好ましくは0.75~15質量%、より好ましくは1~10質量%の範囲である。B1成分及びB2成分は各々複数種含有してもよい。

【0157】〔3〕溶剤(C成分)

本発明のポジ型レジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する

94

溶剤としては、1-メトキシ-2-プロパノールアセテート(プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート)、1-メトキシ-2-プロパノール(プロビレングリコールモノメチルエーテル)、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロビレングリコールモノメチルエーテル、プロビレングリコールモノエチルエーテル、プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、1-メトキシ-2-プロパノールアセテート、1-メトキシ-2-プロパノールが特に好ましい。これらの溶剤は、単独あるいは混合して使用される。混合して使用する場合は、1-メトキシ-2-プロパノールアセテートを含むもの、または1-メトキシ-2-プロパノールを含むものが好ましい。

【0158】〔4〕界面活性剤(D成分)

本発明のポジ型レジスト組成物は、界面活性剤を含有するが、特にフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することが好ましい。すなわち、本発明のポジ型レジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を特に好ましく含有することができる。これらフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤の添加は、現像欠陥の抑制及び塗布性の向上に効果を有する。さらには感度、コントラスト向上にも効果を有する。

【0159】これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、米国特許5360692号、米国特許5529881号、米国特許5296330号、米国特許5436098号、米国特許5576143号、米国特許5296143号、米国特許5294511号、及び、米国特許5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。このような市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、EF352(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル社



製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

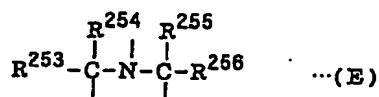
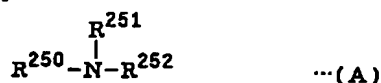
【0160】界面活性剤の配合量は、本発明のポジ型レジスト組成物中の固形分を基準として、通常0.001質量%~2質量%、好ましくは0.01質量%~1質量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0161】[5]酸拡散抑制剤(E)

本発明のポジ型レジスト組成物には、活性光線又は放射線の照射後、加熱処理までの経時による性能変動(パターンのT-top形状形成、感度変動、パターン線幅変動等)や塗布後の経時による性能変動、更には活性光線又は放射線の照射後、加熱処理時の酸の過剰な拡散(解像度の劣化)を防止する目的で、酸拡散抑制剤を添加することが好ましい。酸拡散抑制剤としては、有機塩基性化合物であり、例えば塩基性窒素を含有する有機塩基性化合物であり、共役酸のpKa値で4以上の化合物が好ましく使用される。具体的には下記式(A)~(E)の構造を挙げることができる。

【0162】

【化75】



【0163】ここで、 $\text{R}^{250}$ 、 $\text{R}^{251}$ 及び $\text{R}^{252}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1~6個のアルキル基、炭素数1~6個のアミノアルキル基、炭素数1~6個のヒドロキシアルキル基又は炭素数6~20個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、 $\text{R}^{253}$ と $\text{R}^{252}$ は、互いに結合して環を形成してもよい。 $\text{R}^{253}$ 、 $\text{R}^{254}$ 、 $\text{R}^{255}$ 及び $\text{R}^{256}$ は、同一でも異なってもよく、炭素数1~6個のアルキル基を表す。更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を

む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0164】好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のビペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、シアノ基である。

【0165】特に好ましい化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4,5-ジフェニルイミダゾール、2,4,5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、

【0166】3-アミノピロリジン、ビペラジン、N-(2-アミノエチル)ビペラジン、N-(2-アミノエチル)ビペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン、4-ビペリジノビペリジン、2-イミノビペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0167】光酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(光酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)=2.5~300であることが好ましい。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下す

る場合があり、また、300を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合がある。(光酸発生剤)／(有機塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0～20.0、更に好ましくは7.0～15.0である。

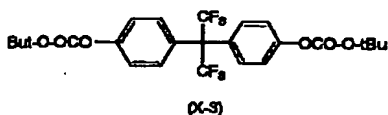
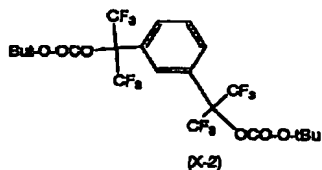
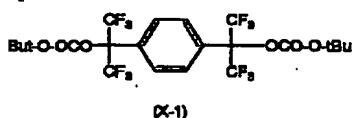
#### 【0168】[6] 非ポリマー型溶解抑制剤(X)

本発明の組成物は非ポリマー型溶解抑制剤を含有することが好ましい。非ポリマー型溶解抑制剤としては、少なくとも2つの酸分解性基を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が增大する、分子量3000以下の脂環族、脂肪族又は芳香族化合物が好ましい。分子量は300～3000が好ましく、500～2500がより好ましい。透明性の点からフッ素原子が置換している化合物が好ましい。酸分解性基は、樹脂(A)におけるものと同様のものを挙げることができる。添加量は、樹脂に対して、一般的に3～50質量%、好ましくは5～40質量%、より好ましくは7～30質量%である。

【0169】具体例を以下に示すが、これらに限定するものではない。

#### 【0170】

#### 【化76】



#### 【0171】[7] 両性イオン化合物(Y)

本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに両性イオン化合物を含有することが好ましい。ここで、両性イオン化合物とは1分子中にカチオン部とアニオン部を同時に含む化合物を示す。具体的にはアラニン、フェニルアラニン、アスパラギン、グリシン、バリンなどのアミノ酸の両性イオンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。添加量は、(B1)成分に対して3～70モル%が好ましく、より好ましくは5～50モル%、さらに好ましくは7～40モル%である。

【0172】精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板(例：シリコン/二酸化シリコン皮膜、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等)上に、本発明の感光性樹脂組成物を塗布し、

次に活性光線又は放射線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

【0173】本発明のポジ型レジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-ブチルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましく

は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンである。

#### 【0174】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

#### 【0175】<樹脂(A)の合成>

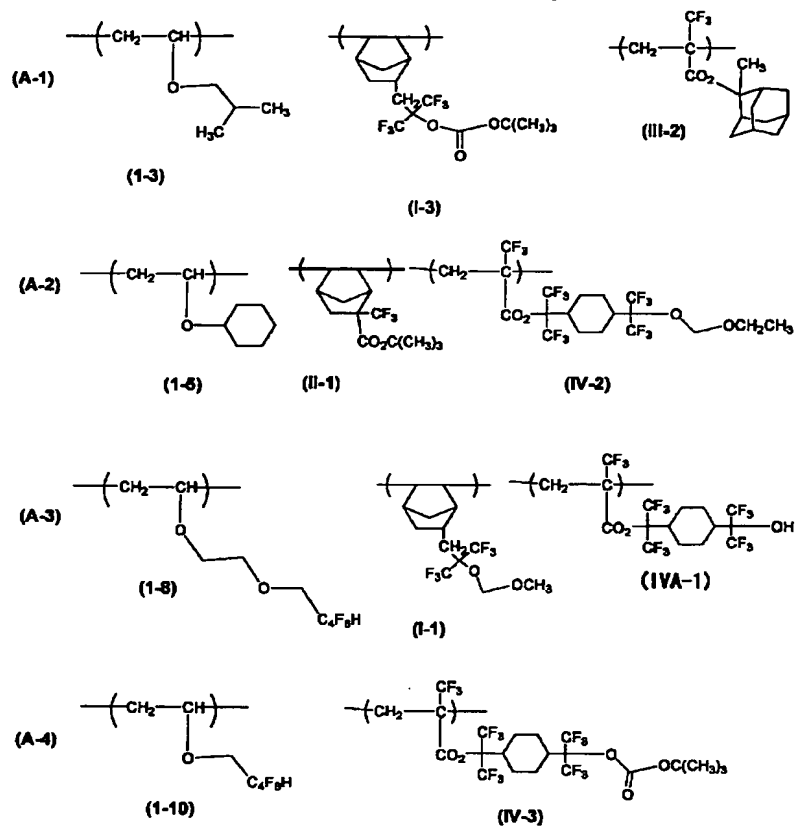
##### 合成例1(樹脂(A-1)の合成)

i-ブチルビニルエーテル10.12g(0.1mol)、3-(5-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2-イル)-1,1,1-トリフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-2-プロパノールのト-ブトキシカルボニル保護体18.72g(0.05mol)、2-トリフルオロメチルアクリル酸2-メチル-2-アダマンチルエステル52.86g(0.18mol)をテトラヒドロフラン90gに溶解し、反応系中を窒素置換した後、重合開始剤V-65(和光純薬工業製)4.14g(0.017mol)を添加し、反応系中に窒素を流しながら65℃で8時間加熱した。その後室温まで冷却し、反応溶液をメタノール1.5L中に滴下した。ろ過により粉体を取り出して100℃で減圧乾燥し、51.47gの粉体を得た(収率63%)。得られた粉体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定による重量平均分子量は7300、分散度は1.65であった。また、<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C-NMR解析による繰返し単位(1-3)/繰返し単位(1-3)/繰返し単位(111-2)の組成比は30/12/58であった。加えるモノマーを変更する以外は同様の方法で、樹脂(A-2)～(A-10)を得た。

【0176】以下、樹脂(A-1)～(A-10)に於ける繰返し単位の構造を示す。

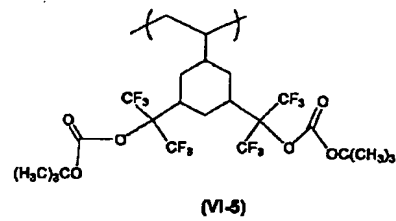
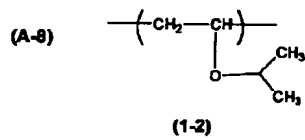
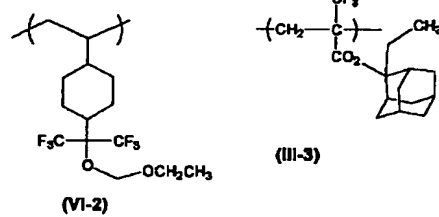
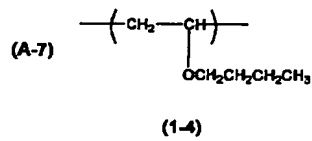
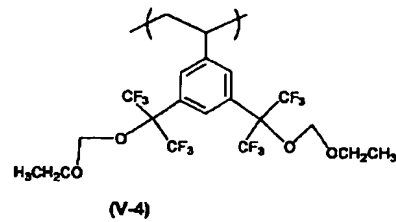
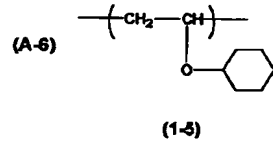
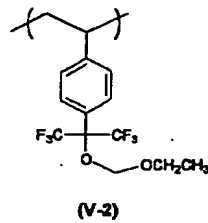
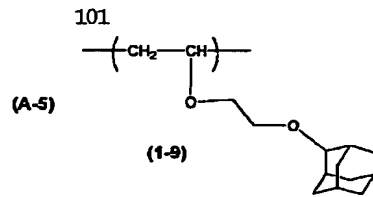
【0177】

\* \* 【化77】



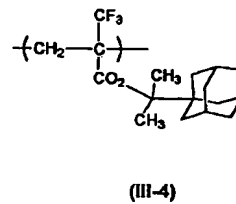
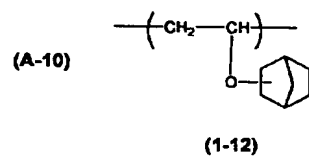
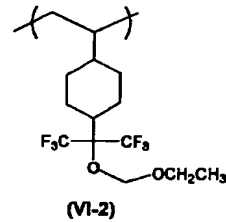
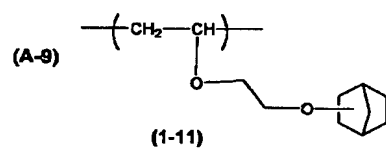
【0178】

【化78】



【0179】

\* \* 【化79】



【0180】下記表1に、樹脂(A-1)～(A-10)の繰返し単位組成、繰返し単位モル比、重量平均分子量、分散度を示す。

【0181】  
【表1】

表1

樹脂 (A)	繰り返し単位 組成	繰り返し単位 モル比	重量 平均分子量	分散度
(A-1)	(I-1)/(I-3)/(III-2)	30/12/58	7300	1.65
(A-2)	(I-5)/(II-1)/(IV-2)	17/20/63	7700	1.52
(A-3)	(I-8)/(I-1)/(IVA-1)	19/24/57	8400	1.61
(A-4)	(I-10)/(IV-3)	39/61	7600	1.53
(A-5)	(I-9)/(V-2)	35/65	8900	1.54
(A-6)	(I-5)/(V-4)	38/62	8600	1.57
(A-7)	(I-4)/(VI-2)/(III-3)	24/40/38	8000	1.52
(A-8)	(I-2)/(VI-5)	39/61	7400	1.54
(A-9)	(I-11)/(IV-2)	44/56	8400	1.56
(A-10)	(I-12)/(III-4)	38/62	8800	1.56

## 【0182】＜光酸発生剤（B）の合成＞

合成例1（トリフェニルスルホニウムノナフロブタン  
スルホネート（VII-4）の合成）

トリフェニルスルホニウムヨージド20gをメタノール  
500mlに溶解させ、これに酸化銀12.5gを加え  
て室温で4時間攪拌した。反応液を濾過して銀化合物を  
除いた後、この溶液にノナフロブタンスルホニックア  
シッド14.9gを加え、この溶液を濃縮した。得られ  
た油状物にジイソプロピルエーテル300mlを加えて  
十分に攪拌した後、ジイソプロピルエーテルをデカント  
で除く操作を2回繰り返した。得られた油状物を減圧乾  
燥すると目的物が18g得られた。

【0183】合成例2（トリフェニルスルホニウム 4  
ードデシルベンゼンスルホネート（PAG4-1）の合  
成）

トリフェニルスルホニウムヨージド10gをメタノール  
500mlに溶解させ、これに酸化銀4.44gを加え  
て室温で4時間攪拌した。反応液を濾過して銀化合物を  
除いた後、この溶液に4ードデシルベンゼンスルホニッ  
クアシッド4.67gを加え、この溶液を濃縮した。得  
られた油状物にジイソプロピルエーテル300mlを加  
えて十分に攪拌した後、ジイソプロピルエーテルをデカ  
ントで除く操作を2回繰り返した。得られた油状物を減  
圧乾燥すると目的物が6g得られた。

【0184】合成例3（トリフェニルスルホニウムノナ  
フロペンタノエート（II-4f）の合成）

トリフェニルスルホニウムヨージド20gをメタノール  
500mlに溶解させ、これに酸化銀12.5gを加え  
て室温で4時間攪拌した。反応液をろ過して銀化合物を  
除いた後、この溶液にノナフロペンタノイックアシ  
ッド14.9gを加え、この溶液を濃縮した。得られた油  
状物にジイソプロピルエーテル300mlを加えて十分  
に攪拌した後、ジイソプロピルエーテルをデカントで  
除く操作を2回繰り返した。得られた油状物を減圧乾燥  
すると目的物が18g得られた。

【0185】実施例及び比較例

○透過率の測定

樹脂（A-1）～（A-10）又は下記比較樹脂（1）

各1.36gをプロピレングリコールモノメチルエーテ  
ルアセテート25gに溶解し、0.1μmのポリテトラ  
フルオロエチレンフィルターでろ過した後、スピンコー  
ターによりフッ化カルシウムディスク上に塗布し、12  
0℃、5分間で加熱乾燥して膜厚0.1μmの膜を得  
た。これらの塗膜をAction CAMS-507スペ  
クトロメーターで吸収を測定し、157nmにおける透  
過率を算出した。結果を下記表2に示す。

【0186】

【表2】

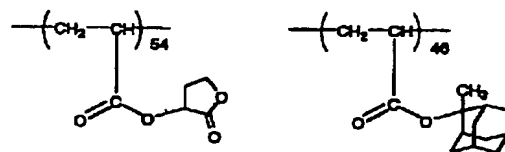
表2

樹脂	膜厚0.1μmでの 157nmの 透過率(%)
(A-1)	58
(A-2)	64
(A-3)	54
(A-4)	58
(A-5)	56
(A-6)	54
(A-7)	54
(A-8)	58
(A-9)	61
(A-10)	57
比較樹脂(1)	24

【0187】比較樹脂（1）（重量平均分子量8,400）

【0188】

【化80】



【0189】表2から、本発明の樹脂を用いた塗膜の透  
過率は157nmに十分な透明性を有することがわか  
る。

【0190】○画像形成性評価

樹脂（A-1）～（A-10）又は下記比較樹脂（2）

～(3)各1.2gと、下記表3に示す、(B1)成分0.024g、場合により更なる(B1)成分0.006g、(B2)成分0.006g、(X)非ポリマー型溶解抑制剤0.24gを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート19.6gに溶解し、0.1μmのポリテトラフルオロエチレンフィルターでろ過した後、スピンコーターによりシリコンウエハー上に塗布し、120℃で60秒間加熱乾燥して0.1μmのレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、157nmのレーザー露光・溶解挙動解析装置VUVES-4 10 500(リソテックジャパン製)を用い、157nm露\*

\*光による感度、露光部/未露光部の溶解コントラストを評価した。ここでいう感度とは、露光後のシリコンウエハーを130℃で90秒間加熱乾燥した後、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて23℃で60秒間現像を行い、純水で30秒間リンスし乾燥させた後に膜厚測定を行った場合、膜厚がゼロになる最小の露光量を指す。ここでいうコントラストとは、露光量-溶解速度曲線の傾き(tanθ)を指す。結果を表3に示す。

【0191】

【表3】

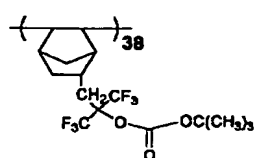
表3

樹脂	(X) 成分	(B1) 成分	更なる (B1) 成分	(B2) 成分	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	溶解 コントラスト
(A-1)	—	(VII-4)	—	—	2.5	5.9
(A-1)	—	(VII-4)	(PAG4-1)	—	2.2	6.3
(A-2)	—	(VII-1)	—	—	2.4	5.6
(A-2)	(X-1)	(VII-1)	—	—	2.1	5.8
(A-3)	—	(VII-4)	—	—	3.0	6.2
(A-4)	—	(VII-14)	(PAG4-4)	—	3.2	5.9
(A-5)	(X-1)	(VII-1)	—	—	2.8	6.1
(A-6)	—	(VII-4)	—	—	2.7	6.5
(A-7)	(X-2)	(VII-1)	—	(II-4f)	2.5	5.8
(A-8)	—	(VII-14)	—	—	3.1	5.7
(A-9)	(X-3)	(VII-4)	(PAG4-34)	—	2.7	6.0
(A-10)	—	(VII-1)	—	(I-3f)	2.5	6.6
比較樹脂(2)	—	(VII-4)	(PAG4-1)	—	5.3	5.2
比較樹脂(3)	(X-1)	(VII-1)	—	—	4.6	6.1

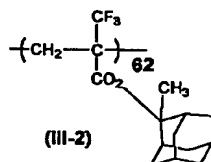
【0192】比較樹脂(2)(重量平均分子量5,300)

【0193】

【化81】



(I-3)



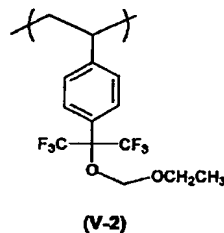
(III-2)

【0194】比較樹脂(3)(重量平均分子量9,200)

【0195】

【化82】

30



(V-2)

【0196】表3から、本発明のポジ型レジスト組成物は、157nmの露光に対して高感度であり、且つ溶解コントラストが高く、高解像力であることが分かる。

【0197】○塗布性評価

樹脂(A-1)～(A-10)又は比較樹脂(2)～(3)各1.2gと、(B1)成分としてトリフェニルスルホニウムのノナフルオロブタンスルホネート塩(VII-4)0.024gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート19.6gに溶解し、0.1μmのポリテトラフルオロエチレンフィルターでろ過し、ポジ型レジスト組成物を調製した。ヘキサメチルジシラン処理を施したシリコンウエハー上に各ポジ型レジスト組成物をスピンコーターによりそれぞれ3回ずつ塗布し、塗布性を評価した。また、塗布したシリコンウエハ

一を120℃で60秒間加熱乾燥させ、干渉式膜厚計でウェハ－内の5点の膜厚を測定し、平均膜厚0.1μmのレジスト膜を形成させた。このとき、5点で観測された膜厚値の最大値と最小値の差を計算し、塗布均一性の指標とした。結果を表4に示す。

【0198】

【表4】

表4

樹脂	塗布性 <sup>※1</sup>	塗布均一性 (nm)
(A-1)	○○○	3.6
(A-2)	○○○	2.3
(A-3)	○○○	3.8
(A-4)	○○○	3.4
(A-5)	○○○	2.9
(A-6)	○○○	3.6
(A-7)	○○○	3.7
(A-8)	○○○	4.3
(A-9)	○○○	4.2
(A-10)	○○○	4.7
比較樹脂(2)	△××	15.6
比較樹脂(3)	×△×	28.4

※1 塗布性の評価

3回の評価の結果

○：塗布欠陥なし

△：若干悪いが問題ないレベル

×：非常に悪い（均一塗布できない）

10

20

\*

＊【0199】表4から、本発明のポジ型レジスト組成物は、塗布性が優れていることが分かる。これは、樹脂中の極性基同士の相互作用や樹脂中の極性基と基板との相互作用によるものと推定される。

【0200】

【発明の効果】本発明により、157nmの露光に対する良好な透過性、高感度、高解像力を有し、且つ塗布性に優れたポジ型レジスト組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 F 220/28

C 0 8 F 220/28

232/08

232/08

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

(72)発明者 漢那 慎一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フィルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA18 AB16 AC04

AC08 AD03 BE00 BE10 BG00

CB08 CB14 CB16 CB41 FA17

4J100 AB07Q AE06P AE09P AH02Q

AL08Q AL08R AR11Q BA02P

BA03R BA15Q BA22Q BA22R

BB17P BB18Q BB18R BC04P

BC04Q BC04R BC09P BC09R

CA04 CA05 FA03 FA19 JA38